ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, pref. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines, **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, pref. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, pref. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, pref. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, pref. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, pref. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, pref. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, pref. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, pref. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — MÉTAUX

3e CAHIER

Lithium et Ammonium

Par MM. DE FORCRAND et VILLIERS

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
49, Quai des Augustins, 49

1884

LITHIUM

PAR

R. DE FORCRAND

Docteur ès sciences.

HISTORIQUE

En 1817, Arfwedson, ayant eu l'occasion de faire l'analyse de plusieurs silicates provenant des mines de fer d'Utœ, trouva tout d'abord dans le pétalite, puis dans le triphane et le lépidolithe, une base dont l'équivalent était inférieur à celui des deux alcalis déjà connus, la potasse et la soude (1).

Plusieurs analyses du triphane avaient été données antérieurement par Vauquelin, qui indiquait 9 pour 100 de potasse, et par Hisinger et Berzelius, qui niaient la présence de cette base.

En faisant le calcul en centièmes des différents éléments composant le pétalite d'Utœ, Arfwedson trouva constamment un excès de 5 pour 100, en supposant que l'alcali obtenu était de la soude. En examinant le sulfate provenant de cette analyse et le transformant en carbonate, il fut conduit à penser que la base ne pouvait être ni de la potasse, ni de la soude. Il obtenait des sels présentant les mêmes caractères dans l'analyse du triphane et du lépidolithe.

Berzelius proposa de donner à cette base nouvelle le nom de *lithion* (du mot grec λιθειος), pour indiquer que, contrairement aux deux autres déjà connus, cet alcali fixe avait été primitivement rencontré dans le règne minéral. Il résultait de là que les minéraux analysés par Arfwedson étaient des silicates d'alumine et de lithine contenant de 4 à 9 pour 100 de lithine.

Le 9 février 1818, dans une lettre adressée à Berthollet, Berzelius (2) annonçait ce résultat, en même temps qu'il lui faisait part de la découverte du sélénium.

Pendant qu'Arfwedson achevait ses expériences, Vauquelin recevait un échantillon de 10 grammes de pétalite d'Utœ, et constatait à l'analyse qu'en négligeant les alcalis, on trouvait un déficit de 7 centièmes environ; la faible quantité de matière dont il disposait ne lui permit pas de caractériser l'alcali, auquel il crut reconnaître les principales propriétés de la potasse. A la nouvelle

(1) *Afhandlingari Kemi, Fysik och Mineralogie*, t. VI, Stockholm, 1818. — *Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 82.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, t. VII, p. 199.

de la découverte d'Arfwedson, Vauquelin (1) soumit à l'analyse un nouvel échantillon de pétalite; il put cette fois isoler la lithine, et confirma les principaux résultats annoncés par Arfwedson.

Berzelius, analysant, peu de temps après, la rubellite de Sibérie, y trouva à la fois de la lithine et de la soude.

Depuis cette époque, la lithine a été rencontrée dans un grand nombre d'espèces minérales et d'eaux naturelles. Grâce aux travaux de Kirchhoff et Bunsen sur l'analyse spectrale, on reconnut que cet alcali était presque aussi répandu que la soude; en même temps les procédés d'extraction se perfectionnaient, et les propriétés des différentes combinaisons étant mieux connues, on put les isoler à l'état de pureté et en faire une étude complète.

En 1855, Bunsen et Matthiessen (2) indiquaient un procédé commode pour isoler le lithium. Plus récemment, les travaux de Rammelsberg, Hermann, H. Muller, Mayer, Troost et d'autres savants, ont peu à peu contribué à étendre nos connaissances sur ce sujet.

Les propriétés des sels de lithium font placer ce métal entre les alcalins et les alcalino-terreux; il semble que cet élément joue dans la classe des métaux alcalins le même rôle que le magnésium dans celle des alcalino-terreux.

ÉTAT NATUREL

Le lithium est aussi répandu dans la nature que le potassium et le sodium; un grand nombre de roches et d'eaux minérales en contiennent des quantités variables, toujours faibles. D'ailleurs le procédé spectroscopique qui permet de le reconnaître est d une telle sensibilité, quel es moindres traces de ce métal peuvent être mises en évidence. Aussi ne peut-on pas donner l'énumération complète des minéraux ou des eaux naturelles où l'on a pu en constater la présence; la liste suivante contient seulement les principales roches lithinifères :

La triphylline (2), la tétraphylline, l'amblygonite, qui sont des phosphates de fer ou d'alumine riches en lithine, comme l'indiquent les analyses suivantes :

	Tétraphylline de Kerld en Finlande.	Triphylline de Bavière.	Amblygonite.
	—	—	—
Acide phosphorique..........	42,60	38,34	54,12
Protoxyde de fer............	38,60	44,32	»
— de manganèse......	12,10	5,76	»
Chaux....................	»	1,19	»
Magnésie..................	0,18	0,73	»
Lithine....................	8,02	5,09	6,92
Soude.....................	»	5,16	»
Alumine..................	»	»	38,96
	101,50	100,59	100,00
	(Nordenskold.)	(Baer.)	(Berzelius)

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. VII, p. 284.

(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XCIV, p. 107.

(3) Penfield (*Sillim. Amer. Journ.*, t. XVII, p. 226) a trouvé de 8 à 9,5 p. 100 de lithine dans divers échantillons de triphylline d'Amérique et de Bavière.

Le montebrasite, contenant 9,8 pour 100 de lithine;
La cryophyllite, 4,1 pour 100.
Un grand nombre de lépidolithes de diverses localités :

	Lépidolithe de Rozona.	Lépidolithe de Zinwald.	Lépidolithe d'Altenberg.	Lépidolithe de l'Oural.	Lépidolithe de Cornouailles
Silice	52,25	46,23	40,19	50,35	50,82
Alumine	28,35	14,14	22,79	28,30	21,33
Protoxyde de manganèse	3,66	4,57	2,02	1,23	»
— de fer	»	17,97	19,78	»	9,08
Potasse	6,90	4,90	7,49	9,04	9,86
Lithine	4,79	4,21	3,06	5,49	4,05
Acide fluorhydrique	5,07	8,53	3,99	5,20	4,81
Eau	traces	0,83	»	»	»
	101,02	101,38	99,32	99,61	99,95

C'est surtout en Bohême que ce minerai est abondant; il y forme des montagnes entières qui sont exploitées depuis longtemps et fournissent de très belles pierres taillées.

La plupart des tourmalines contiennent du lithium. Arfwedson (1) avait déjà constaté sa présence dans celle d'Utœ, et depuis Gmelin l'a retrouvé dans plusieurs autres.

	Tourmaline				
	rouge de Rozena.	rouge de Perm.	verte du Brésil.	verte du Groenland.	bleue d'Uœt.
Silice	43,12	39,37	39,18	41,0	40,30
Alumine	36,43	44,00	40,00	32,0	40,50
Oxyde de fer	»	»	5,96	5,0	4,85
— de manganèse	6,32	5,02	2,14	1,0	1,50
Chaux	1,20	»	»	»	»
Magnésie	»	»	»	3,0	»
Potasse	2,41	1,29	»	»	»
Lithine	2,04	2,52	3,59	5,0	4,50
Acide borique	5,74	4,18	4,59	9 0	1,10
	97,26	96,38	95,46	96,0	92,75

Le spodumène (1), ou triphane, contiendrait :

Silice	66,60	63,29	64,04	65,30
Alumine	25,30	28,78	27,84	25,34
Lithine	8,85	5,63	5,20	6,76
Oxyde de fer	1,45	0,79	0,64	2,83
— de manganèse	»	0,20	»	»
Soude	»	»	0,66	»
Potasse	»	»	0,16	»
Chaux	»	»	0,34	»
	102,20	98,69	98,88	100,23
	(Arfwedson.)	(Stromeyer.)	(Smith et Bruch.)	(Regnault.)

(1) *Loc. cit.*
(2) Dolter (*J. B.*, 1878, p. 1252) a trouvé 7 pour 100 de lithine dans plusieurs échantillons de spodumène.

Le pétalite d'Utœ, où le métal a été découvert :

Silice	79,21	77,86	77,99	74,17
Alumine	17,22	18,02	18,56	17,41
Lithine	5,76	2,66	3,30	5,16
Soude	»	2,26	1,19	»
Chaux	»	»	»	0,32
	102,19	100,80	101,04	97,06
	(Arfwedson.	Hagen.)	(Rammelsberg.)	(Gmelin.)

On trouve encore du lithium, en quantité dosable, mais plus faible, dans les minéraux suivants :

La lithiophorite (1) ;

L'astrophyllite ;

La corundophyllite ;

L'enstatite ;

L'épidote ;

L'oligoclase ;

L'orthoclase ;

La stéatite (2) de Dresde, 3 pour 100 ;

La pegmatite (3) de Saxe, 0,71 pour 100 ;

Le pollux (4) de l'île d'Elbe ;

Le castor (5), sorte de pétalite de la même localité ;

La minette des Vosges, et plusieurs autres silicates, micas et feldspaths.

A l'état de traces, on trouve encore le lithium dans :

La cryolithe (6) du Groenland ;

Le granit (7) de l'Oldenwald ;

Le marbre (8) de plusieurs terrains et un grand nombre de calcaires ;

Le basalte (9) de Giessen ;

Plusieurs roches calcaires volcaniques (10) ;

Le quartz (11).

Plusieurs météorites, notamment celles de Juvenas (12) en France, de Parnallee (13) dans l'Hindoustan méridional, et une météorite du Cap (14);

La glaubérite (15) des mines de sel de Saint-Nicolas Varangeville (Meurthe).

Certains terrains, tels que ceux analysés par Ritthausen (16) dans la Prusse

(1) Frenzel, *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., t. II, p. 203.
(2) Trommsdorff, *Dict. Gmelin*, 1875, p. 232.
(3) Jenzsch, *Ann. Phys. Chem.*, t. XCV, p. 304.
(4) Pisani, *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 714.
(5) Breithaupt.
(6) Grandeau, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. LXVII, p. 158
(7) Kirchhoff et Bunsen.
(8) Grandeau, *loc. cit.*
(9) Engelbach, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXV, p. 126.
(10 et 11) Kirchhoff et Bunsen, *Ann. Phys. Chem.*, t. CX, p. 161.
(12 et 13) Bunsen, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXX, p. 253.
(14) Engelbach, *Ann. Phys. Chem.*, t. CXVI, p. 512.
(15) Grandeau, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. LXVII, p. 176.
(16) *Journ. für prakt. Chem.*, t. CII, 371.

orientale, où ce savant a trouvé de la lithine, tandis que la cendre de l'avoine qui y était cultivée n'en contenait pas;

La terre de la Limagne (1), en Auvergne, ainsi que les cendres des plantes qu'on y récolte.

Les eaux minérales dans lesquelles Kirchhoff et Bunsen ont tout d'abord trouvé la lithine en quantité notable sont celles de Franzbad (2);

Carlsbad (3), où la présence de la lithine a été signalée pour la première fois en 1823, par Berzelius;

Marienbad (4).

D'après les recherches de Kirchhoff et Bunsen, il y a fort peu de sources salées tout à fait exemptes de lithine; dans la plupart, cet oxyde peut y être décelé, au moins à l'état de traces. Marchand (5) va même plus loin, en affirmant que le lithium se retrouve dans toutes les eaux de la nature. Ce chimiste put retirer $0^{gr},0043$ de lithine (LiO) de 10 litres d'eau de mer. Aussi ne doit-on citer ici que celles qui la contiennent en quantités dosables :

Murquelle (6) à Bade (295,2 milligrammes de chlorure par litre) ;

La source chaude de Wheel-Clifford (7), dans une mine de cuivre, près de Redruth en Cornouailles (372 milligrammes de chlorure).

Les eaux minérales suivantes contiennent par litre :

Kaiserquelle (8), à Aix-la-Chapelle.......	$2^{mg},92$	de carbonate.
Fettquelle (9), à Bade....................	23,51	de chlorure.
Ungemach (10), à Bade....................	45,10	—
Dribourg (11)............................	0,35	—
Dürkheim (12)............................	39,1	—
Soden (13)...............................	4,5	—
La Bourboule (14)........	20 à 24	de carbonate.
Bourbonne-les-Bains (15)................	$0^{gr},08$	de chlorure.
Felsenquelle (16), à Ems................	$0,333^{mg}$	—
Gastein-Wildbad (17)....................	2,7	—
Kaiserquelle (18), à Hambourg............	15,09	—
Pyrmont (19).............................	0,994	—
Liebenzell (20)..........................	0,79	de sulfate.
Allevard-les-Bains (21).....	1 milligramme environ	de chlorure, etc.

Kirchhoff et Bunsen ont pu retirer de la lithine en proportions plus consi-

(1) Truchot, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1022.
(2) 3 et 4) *Ann. Phys. Chem.*, t. IV, p. 248.
(5) *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 495, et t. LXXXVIII, p. 1084
(6) Bunsen.
(7) Miller, *Chem. News*, t. X, p. 181.
(8) Monheim.
(9, 10, 11 et 12) Kirchhoff et Bunsen, *Ann. Phys. Chem.*, t. CXIII, p. 337.
(13) Casselmann.
(14) Willm, *Bull. Soc. chim*;, t. XXXIII, p. 294. — Riche, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 455.
(15) Willm. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 594.
(16 et 17) Fresenius.
(18) Ullik.
(19) Fresenius.
(20) Fehling.
(21) Kastus.

dérables des eaux mères de l'évaporation de quelques eaux minérales. Dans celles de Durkheim, ils ont trouvé 11,09 de chlorure pour 1000 part en poids d'eaux mères; dans celles de Kissingen, 12,85; dans celles de Théodorshall, près de Kreuznach, 14,53.

On en rencontre des traces dans les différentes eaux de mer (1), et d'autant plus qu'elles se trouvent plus en rapport avec un sol volcanique, dans celles de la Tamise (2) et les autres eaux de Londres; dans les eaux des *lagoni* (3) et dans les *suffioni* (4) d'acide borique de Toscane; dans les eaux thermales de la solfatare de Pouzzoles (5).

Truchot (6) a trouvé dans les principales eaux minérales d'Auvergne:

Mont-Dore...........	8 milligrammes de LiCl par litre.
Royat............	9 à 14 et même 35 dans une des sources.
La Bourboule.........	18 milligrammes de LiCl par litre.
Saint-Nectaire........	22 — —
Châtel-Guyon.........	28 — —
Saint-Alyre..........	31 — —
Les Roches..........	33 — —
Châteauneuf.........	35 — —

La lithine existe d'ailleurs dans toutes les eaux d'Auvergne; le sol de la Limagne en contient des quantités assez grandes pour que quelques centigrammes de terre additionnées d'acide chlorhydrique et portés dans la flamme du spectroscope donnent nettement la raie rouge caractéristique.

Dans un travail récent (7), Dieulafait a montré que la lithine se trouvait en petite quantité dans presque tous les granits, dans les marnes gypseuses, dans les eaux mères (8) et dans les boues des marais salants, dans les eaux de la mer et presque toutes les eaux minérales.

En évaporant un centimètre cube d'eau de mer, et examinant le résidu au spectroscope, on observe très nettement la raie caractéristique du lithium. Les essais ont porté sur les eaux de la Méditerranée, de la mer Rouge, de l'océan Indien, des mers de la Chine, de l'océan Atlantique, des mers antarctiques et des mers du Nord; le fait paraît donc tout à fait général. Dans la plupart des eaux minérales, la présence de la lithine a pu être constatée sur le résidu de l'évaporation d'une seule goutte d'eau.

On doit cependant faire remarquer que la réaction spectrale du lithium est d'une sensibilité extraordinaire, presque aussi grande que celle du sodium, puisque, d'après Bunsen, il suffit de 0 milligr. 000009 de carbonate pour

(1) Marchand, Kirchhoff et Bunsen. — Grandeau, *loc. cit.* — De Luca, *J. B.*, 1880, p. 283.
(2) A. et F. Dupré, *Phil. Mag.*, 4e sér., t. XX, p. 373.
(3 et 4) Kirchhoff et Bunsen.
(5) De Luca, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 174.
(6) *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1022.
(7) *Ann. de phys. et de chim.*, 5e sér., t. XVII, p. 377.
(8) Grandeau (*loc. cit.*) n'avait pu constater la présence du lithium dans les eaux mères des marais salants.

donner la raie rouge caractéristique. Ces dernières recherches prouvent donc simplement que la diffusion de la lithine est aussi grande que celle de la soude; mais, contrairement à ce qui arrive pour cet alcali, la lithine ne se rencontre, dans la plupart des cas qu'à l'état de traces non dosables.

Un métal aussi répandu dans les diverses roches et eaux minérales devait naturellement se retrouver dans beaucoup de végétaux ; aussi Kirchhoff et Bunsen l'ont-ils rencontré dans les cendres des souches de vignes, dans beaucoup de céréales du Palatinat, dans les varechs, dans un grand nombre de potasses de Russie.

La présence de la lithine a été constatée dans un si grand nombre de végétaux, qu'il paraît impossible de citer autre chose que des exemples de plantes lithinifères, comme on l'a fait précédemment pour les roches et les eaux minérales. Toutefois il y aurait ici un intérêt particulier à connaître plus complètement la faculté d'absorption de chaque végétal pour les composés du lithium ; en effet, on a pu constater à ce point de vue des particularités curieuses, analogues à celles dont il a été parlé à propos du cæsium et du rubidium. Tandis que les eaux qui traversent des terrains lithinifères leur enlèvent du lithium par voie de dissolution, la quantité dissoute variant seulement avec la richesse plus ou moins grande des roches, et la solubilité variable des sels de lithine traversés par les eaux, il paraît se produire dans l'absorption du lithium par les plantes un phénomène plus compliqué. Certaines plantes accumulent les sels de lithine même dans les terrains très pauvres, tandis que d'autres n'en fixent aucune trace même si on les cultive dans un sol fortement lithinifère (1); enfin il existe quelques espèces sur lesquelles ces sels exercent une action toxique.

D'après Focke (2), on retrouve surtout le lithium dans les feuilles, plus rarement dans les fleurs et dans les tiges. On a constaté sa présence dans les différentes variétés de *Thalictrum europæum*, dans les *Carduus*, *Cirsium*, *Salvia*, dans le *Samolus Valerandi*, dans le *Lathyrus tuberosus* de quinze localités différentes. On a observé plusieurs fois la présence du lithium dans des sauges ou des *Thalictrum* enlacés par des *Convolvulus* non lithinifères. La canne à sucre, le cacao, le café, le thé, la betterave, n'en contiennent jamais (3). Presque toutes les variétés de tabacs sont lithinifères.

L'analyse spectrale a permis de reconnaître la présence de ce métal dans la cendre du lait et du sang des animaux nourris dans le Palatinat (Kirchhoff et Bunsen).

Bence Jones (4) en a trouvé dans divers organes de l'homme et du cochon

(1) Truchot (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1022) a cependant constaté dans certains cas la fixation de la lithine dans un sol fortement lithinifère, par des plantes qui n'on absorbent pas habituellement : ainsi le colza et la betterave cultivés dans le sol de la Limagne absorbent du lithium ; aux environs de Lille, ils n'en prennent aucune trace (Grandeau, *Ann. de chim. et de phys.*, 3ᵉ sér., t. LXVII, p. 218.

(2) *Dict. Gmelin*, 1875, p. 233.

(3) Grandeau, *Ann. de phys. et de chim.*, 3ᵉ sér., t. LXVII, p. 216. Sauf l'exception indiquée précédemment pour la betterave, et signalée par Truchot.

(4) *Phil. Mag.*, 4ᵉ sér., t. XXIX, p. 394. Voyez aussi Folwarczny, *Ann. de chim. et de phys.*, 3ᵉ sér., t. LXII, p. 464.

d'Inde ; Schiaparelli et Peroni (1), dans les urines normales de l'homme ; Mernet et Delachanal, dans un calcul intestinal d'esturgeon (2).

Enfin Lockyer (3) a constaté la présence du lithium dans l'atmosphère du soleil.

TRAITEMENT DES MINERAIS DE LITHIUM

La méthode à employer pour extraire la lithine des roches qui la contiennent varie avec la nature des minerais. Ceux-ci, comme on l'a vu plus haut, sont, ou des phosphates de fer, de manganèse et de lithine, analogues à la triphylline, ou des silicates lithinifères, tels que le lépidolithe, le pétalite, le triphane, etc.

1° *Traitement de la triphylline.* — D'après Hugo Muller, on dissout la triphylline grossièrement pulvérisée dans l'acide chlorhydrique concentré auquel on a ajouté un peu d'acide azotique pour peroxyder le fer. On décante la solution de la partie insoluble, on évapore à sec, et l'on chauffe de manière à chasser complètement l'acide libre. La masse desséchée est pulvérisée finement et épuisée par l'eau bouillante. Le fer reste à l'état de phosphate de sesquioxyde insoluble, tandis que le chlorure de lithium, les chlorures alcalins et alcalino-terreux, ceux de manganèse et de magnésie, se dissolvent. On ajoute à la liqueur un excès d'hydrate de potasse, et l'on fait bouillir à l'abri de l'air. L'oxyde de manganèse se précipite ; on filtre, on ajoute du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque pour précipiter la chaux ; on filtre de nouveau. Le liquide obtenu est évaporé à sec ; on chasse les sels ammoniacaux par la chaleur, puis on fond le résidu, qui contient le chlorure de lithium mêlé d'un peu de chlorure de sodium.

Dans ses recherches plus récentes, Hugo Muller (4) préfère ajouter du perchlorure de fer à la liqueur acide avant la première évaporation à sec, et précipiter le manganèse par le sulfure de baryum. L'excès de baryte est éliminé en ajoutant au liquide filtré une quantité juste suffisante d'acide sulfurique.

D'après Fuchs (5), on précipite le phosphate de fer par l'ammoniaque, puis le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque. Les sels ammoniacaux sont chassés par la chaleur, comme précédemment.

On peut aussi employer le procédé suivant :

On dissout le minerai dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu d'acide azotique et de perchlorure de fer ; on évapore la liqueur à siccité, puis on fait bouillir la masse avec de l'eau, qui ne dissout que le chlorure de manganèse, les chlorures alcalins et des traces de fer. On évapore à siccité et l'on décompose les nitrates par la chaleur ; il reste du bioxyde de manganèse et du sesquioxyde de fer. En reprenant par l'eau, on dissout les nitrates de lithine et les nitrates

(1) *Berichte*, 1880, p. 1111.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. III, p. 193.
(3) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 318.
(4) *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXXV, p. 251.
(5) *Journ. für prakt. Chem.*, t. V, p. 319.

alcalins; on purifie ces sels, soit en les chauffant avec de l'acide oxalique pour les changer en carbonates, et reprenant par l'eau chaude, soit en calcinant le mélange des nitrates avec du cuivre pour avoir les alcalis caustiques, épuisant par l'eau bouillante, saturant par l'acide carbonique la dissolution refroidie, et faisant bouillir la liqueur pour précipiter le carbonate de lithine.

On transforme ensuite le carbonate en chlorure par l'acide chlorhydrique.

Dans tous les cas, il est bon, si l'on veut avoir du chlorure de lithium pur, de traiter le chlorure brut obtenu par les méthodes précédentes par un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'éther, qui ne dissout que le chlorure de lithium, et laisse pour résidu les autres chlorures alcalins.

2° *Traitement des lépidolithes.* — Les procédés que l'on vient de décrire, bien que relativement simples, ne sont pas d'un usage très fréquent, à cause de la rareté des matières premières; aussi est-on obligé de recourir le plus souvent aux lépidolithes lorsqu'on veut se procurer de grandes quantités de lithine.

Les procédés d'extraction de la lithine au moyen des lépidolithes sont très nombreux; presque tous les auteurs qui se sont occupés de la préparation en grand des sels de lithine ayant apporté une modification aux méthodes précédemment connues. Les principales de ces modifications portent sur la manière adoptée pour rendre soluble la lithine contenue dans un silicate insoluble, c'est-à-dire sur la désagrégation du minerai. Les lépidolithes de diverses provenances présentent d'ailleurs, comme on l'a vu plus haut, une composition chimique, et par suite une résistance aux divers dissolvants très variable ; et tel procédé avantageux dans un cas peut présenter des difficultés considérables si on l'applique à d'autres lépidolithes. Aussi devrons-nous énumérer la plupart des méthodes qui ont été indiquées.

Arfwedson (1) et Berzelius (2) indiquent le traitement suivant :

On réduit le minerai en poudre très fine dans un mortier de pierre dure; on lave cette poudre à plusieurs reprises par suspension et décantation, de manière à ne recueillir que les parties les plus fines. On mêle celles-ci, après dessiccation, avec le double de leur poids de chaux vive, et l'on chauffe le mélange au rouge vif. La masse refroidie est dissoute dans l'acide chlorhydrique; on décante, on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter la chaux, et l'on évapore à siccité en chassant par la chaleur l'excès d'acide. Le produit sec est repris par l'eau, qui dissout les sulfates de lithine et d'alumine avec un peu de sulfate de chaux. On sépare l'alumine en faisant digérer la liqueur avec du carbonate de chaux, et la chaux par une addition convenable d'oxalate d'ammoniaque. On filtre, on évapore et l'on calcine. Le sulfate de lithine ainsi obtenu est de nouveau dissous dans l'eau, puis précipité par l'acétate de baryte ; on filtre et l'on calcine l'acétate de lithine, qui se transforme en carbonate, d'où l'on peut extraire la lithine par la chaux.

Plus tard Arfwedson trouva avantageux de faire fondre le lépidolithe avec

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXI, p. 110.
(2) *Traité de chimie*, 1831, t. II, p. 317.

4 parties de carbonate ou d'azotate de baryte, et de reprendre la masse pulvérisée par l'acide chlorhydrique. Le traitement s'achève comme précédemment.

Regnault (1) recommande de calciner à un violent feu de forge un mélange de 1 partie de lépidolithe et 2 parties de chaux vive. La masse, refroidie et pulvérisée, est épuisée pendant longtemps par l'eau bouillante additionnée de 0,5 parties de chaux. La liqueur séparée par décantation du dépôt contient de l'alumine, de la chaux, de la potasse, de la soude et de la lithine. On peut alors terminer le traitement de deux manières :

1° On sature la liqueur par l'acide chlorhydrique, et l'on évapore pour séparer le chlorure de potassium; on élimine la chaux et l'alumine dans les eaux mères par le carbonate d'ammoniaque ; le liquide est évaporé : le résidu calciné contient les chlorures alcalins.

2° On sature par l'acide sulfurique et l'on évapore à sec. La masse est épuisée par l'eau, qui dissout les sulfates alcalins, un peu de sulfate d'alumine et de chaux ; on fait digérer la dissolution avec du carbonate de chaux pour isoler l'alumine ; on précipite dans la liqueur filtrée la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on filtre de nouveau, on évapore, et en calcinant on obtient un mélange de sulfates alcalins.

Dans le premier cas, le mélange des chlorures est purifié par un épuisement par l'alcool concentré, qui ne dissout que le chlorure de lithium. Si l'on a isolé les sulfates, on les transforme en acétate par l'acétate de baryte ; en calcinant les acétates, on les change en carbonates que l'eau sépare du carbonate de baryte. La dissolution évaporée laisse déposer le carbonate de lithine, qu'on purifie par des lavages à l'eau froide.

De Hauer (2) mélange 1 partie de lépidolithe pulvérisé avec un peu plus de 1 partie de gypse, et chauffe la masse pendant deux heures au rouge, de façon qu'elle se fritte sans fondre. Après refroidissement, on l'épuise par l'eau bouillante ; on réduit la dissolution à un petit volume par l'évaporation, de manière que le gypse et le sulfate de potasse cristallisent ; on ajoute à la dissolution un mélange d'ammoniaque, de sulfhydrate d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, qui précipite toutes les bases autres que les alcalis. Après filtration, on évapore, on chasse les sels ammoniacaux par la chaleur, et l'on obtient un mélange de sulfates alcalins.

Un autre procédé employé par plusieurs savants consiste à chauffer un mélange de 1 partie de lépidolithe, 4 parties de carbonate de chaux et 0,5 parties de chlorhydrate d'ammoniaque (Kraut) ou 1 partie de carbonate de chaux et 0,25 parties de chlorhydrate d'ammoniaque, ou bien 1 partie de triphane, 3 à 4 parties de chaux et 0,75 parties de chlorhydrate d'ammoniaque (3). On fait ensuite bouillir la masse avec de l'eau, on filtre, on élimine la chaux dans la liqueur chaude par le carbonate d'ammoniaque ; puis, après filtration, on évapore à sec, et l'on calcine le mélange des chlorures alcalins, que l'on sépare comme précédemment.

(1) *Traité de chimie*, 5e édit., t. II, p. 204.
(2) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXVIII, p. 310.
(3) Mallet, *Sillim. Amer. Journ.*, 2e sér., t. XXII, p. 349.

Allen (1) recommande la même méthode, mais son mélange contient de la chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Pour préparer une quantité considérable de sels de lithine, Troost (2), en 1856, utilisa les lépidolithes qui figuraient à l'Exposition universelle de 1855. D'après ses indications, si l'on fait un mélange contenant :

Lépidolithe pulvérisé........	1000	grammes.
Carbonate de baryte..........	1000	—
Sulfate de baryte............	500	—
Sulfate de potasse...........	300	—

et qu'on le chauffe dans un bon fourneau à vent, la matière fond et subit une sorte de liquation. A la partie inférieure du creuset se réunit un verre alumineux peu fusible, mais qui cependant, à cette température élevée, doit être complètement fondu, tout en restant visqueux. Au-dessus de cette couche se trouve un liquide très fluide formé d'une combinaison de sulfates de baryte, de potasse, de soude et de lithine. On peut séparer ces deux portions, soit en décantant le liquide supérieur à chaud, au moment où le verre alumineux commence à se solidifier, soit en brisant le creuset refroidi et recueillant la partie supérieure, qui ne présente aucune adhérence avec l'autre. Cette masse saline est pulvérisée et épuisée par l'eau bouillante, qui lui enlève environ 25 pour 100 de son poids. La dissolution contient des sulfates de potasse, de soude, de lithine et des traces de manganèse ; le résidu est formé de sulfate de baryte. On achève le traitement par un des procédés cités plus haut.

On peut remplacer la baryte par la chaux en employant le mélange suivant :

Lépidolithe pulvérisé........	1000	grammes.
Chaux vive...................	300	—
Sulfate de chaux.............	300	—
Sulfate de potasse...........	300	—

Cette méthode offre le grand avantage, sur les précédentes et celles qui suivent, de ne pas nécessiter l'emploi de mélanges occupant des volumes très considérables, inconvénient qui devient très grave lorsqu'on veut préparer de grandes quantités de lithine, les lépidolithes renfermant au plus 8 à 9 pour 100 de leur poids de cet alcali.

Lorsqu'on cherche à l'appliquer au traitement du pétalite d'Utœ, minéral qui contient environ trois fois moins d'alcalis, on n'obtient qu'un rendement très faible avec les proportions qui viennent d'être indiquées ; il faut alors ajouter une dose plus considérable de sulfate de potasse, de manière que le mélange contienne autant d'alcalis : dans ces conditions le procédé peut être avantageusement employé.

Beaucoup d'autres méthodes de traitement des lépidolithes ont été indiquées dans ces dernières années ; la plupart ont pour but de faciliter la désagrégation

(1) *Sillim. Amer. Journ.*, 2e sér., t. XXXIV, p. 367.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. LI, p. 112.

de la matière première; nous n'indiquerons que les principales, en faisant connaître seulement le principe sur lequel elles reposent.

D'après Schrötter (1), on fait fondre le lépidolithe, on le coule dans l'eau froide, on le pulvérise et on le lave. La poudre est traitée par 2 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,10 à l'ébullition; on ajoute de l'acide azotique pour peroxyder le fer, et l'on précipite par le carbonate de soude le fer, l'alumine, la magnésie et le manganèse: les liquides doivent être assez étendus pour que le carbonate de lithine reste dissous. On évapore ensuite pour éliminer encore un peu de carbonate de magnésie; on sature par l'acide chlorhydrique et l'on ajoute juste assez de chloroplatinate de potassium pour précipiter le rubidium, le cæsium et le thallium. Le platine est éliminé dans la dissolution par l'hydrogène sulfuré; on concentre et l'on précipite la lithine par le carbonate de soude. — Ce procédé paraît difficilement applicable lorsqu'on a à traiter de grandes quantités de matières (2).

Werner (3) fait fondre un mélange de 1 partie de lépidolithe et 2 parties de chaux vive (procédé d'Arfwedson), et fait bouillir la masse avec de l'eau, puis avec de l'acide sulfurique qu'on ajoute goutte à goutte jusqu'à réaction acide.

D'après Fuchs (*loc. cit.*), il suffirait de pulvériser le mélange fondu, de l'agiter avec de l'eau pour que la matière prenne la consistance d'un mortier, et de la laisser séjourner dans l'eau pendant trois mois; on peut alors, par un traitement à l'eau bouillante, enlever tout le lithium.

Mitscherlich (4) indique qu'il suffit de chauffer un mélange de 1 partie de lépidolithe et 2 parties de chaux vive, seulement jusqu'à ce qu'elle se fritte; puis de renouveler l'action de la chaleur après avoir de nouveau ajouté de la chaux à la matière refroidie et pulvérisée; on épuise ensuite par l'eau bouillante.

Lungmayr (5) fait fondre 1 partie de lépidolithe et 0,25 partie de chaux vive; la masse est ensuite attaquée par l'acide sulfurique.

Fuchs a encore proposé la fusion d'un mélange de 1 partie de lépidolithe et 2 parties de sulfate de fer calciné. L'eau bouillante enlèverait à la masse pulvérisée toute la lithine mélangée d'alumine, de fer et de manganèse.

Quesneville (6) emploie 1 partie de lépidolithe et 2 de litharge. Après fusion, la masse est dissoute dans l'acide azotique.

Peterson (7) fait fondre le lépidolithe, l'étonne dans l'eau froide, le pulvérise; puis on le chauffe pendant vingt-quatre heures avec de l'acide sulfurique. A. Muller emploie un procédé analogue (8).

Stolba (9) traite le lépidolithe mélangé de fluorure de calcium par l'acide sulfurique, puis il fait bouillir le résidu avec du carbonate de potasse.

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 275.
(2) De Hauer, *Journ. für prakt. Chem.*, t. CXV, p. 148.— Filsinger, *J. B.*, 1876, p. 225.
(3) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XII, p. 55.
(4) *Traité de chimie*, t. II, p. 85.
(5) *Dingl. Polyt. Journ.*, t. CLXXI, p. 293.
(6) *Journ. Pharm.*, t. XVI, p. 194.
(7) *Dingl. Polyt. Journ.*, t. CCXXIV, p. 176.
(8) *Ibid.*, t. CXXXVIII, p. 303.
(9) *J. B.*, 1870, p. 307.

Filsinger (1) transforme le lépidolithe en un mortier liquide avec un peu d'acide sulfurique et d'acide azotique ; on laisse digérer pendant quelque temps dans un endroit chaud ; on calcine et l'on reprend par l'eau.

Mierzinski (2) fait digérer le lépidolithe pendant vingt-quatre heures avec un peu plus de son poids d'acide sulfurique ; on chauffe pour éliminer l'acide, on épuise par l'eau bouillante, la liqueur est précipitée par le carbonate d'ammoniaque ; puis, après filtration par le chlorure de baryum, le liquide est évaporé et le résidu repris par l'alcool, qui ne dissout que le chlorure de lithium.

Reichardt (3) et Joss (4) recommandent des procédés analogues.

Setterberg (5) conseille de chauffer le lépidolithe pulvérisé et mélangé intimement avec du charbon dans un courant de chlore.

Presque tous ces procédés ne diffèrent que par le mode de désagrégation. Pour séparer la lithine des sels de magnésie, d'alumine et des autres bases qui restent mélangés, on se sert généralement de l'ébullition avec un lait de chaux, de l'addition d'hydrate de baryte ou de sulfure de baryum ; puis on élimine la chaux, la baryte et un peu d'alumine restées dissoutes par le carbonate d'ammoniaque ; on évapore à sec, on calcine pour détruire les sels ammoniacaux, et l'on obtient un mélange des sels de lithium, sodium, potassium, cæsium et rubidium. Ces sels sont généralement des sulfates ou des chlorures ; d'ailleurs il est facile de transformer les sulfates en chlorures par l'additiou d'une quantité convenable de chlorure de baryum. On peut se proposer de retirer de ces mélanges de chlorures alcalins, soit le rubidium et le cæsium, soit le lithium.

Dans ce dernier cas, on emploie un des procédés suivants :

1° On traite les sels solides par un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'éther, qui dissout le chlorure de lithium presque seul.

2° On précipite la lithine par le carbonate d'ammoniaque, à l'état de carbonate de lithine ; ce précipité est purifié par des lavages.

3° On chasse l'acide chlorhydrique par des évaporations répétées avec l'acide azotique, et l'on calcine lesazotates obtenus avec du cuivre. On reprend par l'eau, qui dissout les alcalis. La solution est traitée par l'acide carbonique, et le carbonate de lithine séparé par l'ébullition et purifié par des lavages à l'eau.

Aucun des sels de lithine obtenus par ces méthodes n'est complètement pur ; ils contiennent toujours de la magnésie, de la chaux, de la soude et du chlore (Diehl). Le carbonate de lithine du commerce contient, d'après Stas, de 8 à 10 pour 100 de carbonate basique de magnésie. Pour arriver à une purification plus complète, on doit employer un des procédés qui suivent :

1° On dissout le chlorure de lithium impur dans l'eau ; on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux, puis de l'eau de baryte pour séparer la magnésie, et de l'acide sulfurique pour enlever l'excès de baryte.

La liqueur obtenue après filtration est évaporée à sec dans une capsule de platine ; la masse est calcinée, puis épuisée par l'alcool absolu. La dissolution alcoo-

(1) *Arch. Pharm.*, 3e sér., t. VIII, p. 200, et *J. B.*, 1876, p. 225.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 349.
(3) *Dingl. Polyt. Journ.*, t. CLXXII, p. 447.
(4) *Journ. für prakt. Chem.*, t. I, p. 139.
(5) *Berzel. J. B.*, t. XVI, p. 98.

lique contenant le chlorure de lithium mélangé seulement d'un peu de soude est évaporée. Le produit, dissous de nouveau dans l'eau, est traité par le carbonate d'ammoniaque, qui précipite du carbonate de lithine ; ce sel, séparé par filtration, est dissous dans un très léger excès d'acide chlorhydrique, puis précipité de nouveau par le carbonate d'ammoniaque, qui fournit du carbonate de lithine plus pur que le précédent. On répète encore ce traitement jusqu'à ce que le précipité ne contienne plus de soude, ce qui demande généralement trente opérations semblables. Lorsque le carbonate de lithine est complètement purifié (1), ce dont on s'assure au moyen du spectroscope, on le traite par l'acide sulfurique, on calcine le sulfate, qu'on dissout ensuite dans l'eau ; puis on précipite l'acide sulfurique par l'eau de baryte employée en quantité strictement équivalente. La dissolution filtrée contient de l'hydrate de lithine que l'on évapore rapidement, et que l'on fait fondre dans une capsule d'argent.

2° On dissout le carbonate de lithine impur dans l'acide chlorhydrique employé en quantité insuffisante pour tout dissondre ; on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, et on laisse le précipité se rassembler jusqu'à ce que la dissolution devienne claire. On décante et l'on chauffe ; on enlève la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, la magnésie par l'eau de baryte en léger excès, la baryte par le sulfate d'ammoniaque ; on évapore à sec, et l'on fait fondre le chlorure de lithium. Ce sel est dissous dans le moins possible d'alcool absolu additionné de son volume d'éther, et la dissolution est refroidie pendant deux heures dans un mélange de neige et de sel marin. Les chlorures de potassium et de sodium se précipitent ; on les sépare du liquide, qui est évaporé ; le résidu fondu fournit un chlorure de lithium plus pur que le précédent, sur lequel on répète plusieurs fois le même traitement. On dissout ensuite ce sel dans son poids d'eau, et l'on verse la liqueur dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque dans l'ammoniaque concentrée ; on chauffe au bain-marie aussi longtemps qu'il se précipite du carbonate de lithine. Ce précipité est lavé à l'eau ammoniacale, puis calciné. On le dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que les trois quarts seulement soient précipités. Le sel recueilli à ce moment est du carbonate de lithine pur.

Si l'on veut le transformer en chlorure, il faut éviter de fondre ce dernier sel au contact de l'air ; dans ces conditions, il perd toujours un peu de chlore, et prend une réaction alcaline ; il vaut mieux dans ce cas traiter le carbonate de lithine pur par l'acide chlorhydrique gazeux à 160°-170°, et fondre le chlorure, qu'on laisse ensuite refroidir dans un courant d'air sec.

ÉQUIVALENT DU LITHIUM

La détermination de l'équivalent du lithium a été le but des recherches d'un grand nombre de chimistes, et ce n'est que depuis quelques années que cette donnée est acquise à la science avec une certitude suffisante. Cette opération

(1) Ce sel retient toujours un peu de chlorure de lithium qu'on peut enlever par des lavages à l'eau chaude.

est en effet particulièrement délicate, les nombres obtenus pouvant être notablement trop forts ou trop faibles à cause de plusieurs causes d'erreur difficiles à éviter dans les anciennes déterminations. Arfwedson, dans son premier travail, était arrivé aux nombres 10,23 et 10,32 ; on a reconnu depuis, grâce aux détails qu'il nous a donnés sur ses analyses, que les sels de lithine sur lesquels il opérait n'étaient pas suffisamment purifiés, et contenaient un peu de potasse et de soude, métaux dont les équivalents sont beaucoup plus élevés et dont la présence, même en petite quantité, augmentait sensiblement l'équivalent du lithium. Il en est de même des nombres 12,97 — 10,376—10,168 donnés par Vauquelin (1) et Kralowanski (2) ou déduits de leurs analyses. Ces déterminations étaient faites, soit en précipitant un poids connu de chlorure de lithium fondu par le nitrate d'argent, et pesant le chlorure d'argent, soit en précipitant un poids connu de sulfate de lithine par l'acétate de baryte et pesant le sulfate de baryte.

En opérant sur des sels plus purs, Gmelin a trouvé 7,648.

En 1829, Hermann (3) conclut de ses recherches que l'équivalent de Gmelin était encore beaucoup trop élevé, et donna 6,08. Ce nombre était déduit d'expériences faites en dissolvant dans l'acide sulfurique un poids connu de carbonate de lithine *fondu*, et pesant le sulfate obtenu.

En présence de ces différences considérables entre ces nombres, Berzelius (4) crut devoir reprendre cette question. Il fixa d'abord l'équivalent du lithium à 6,456, puis, bientôt après un plus grand nombre d'expériences, il proposa 6,505, Ces deux résultats, qui diffèrent d'ailleurs fort peu, conduisirent la plupart des chimistes à adopter 6,5 comme valeur moyenne. Pendant longtemps, on se contenta de ce nombre, que la haute autorité de l'illustre chimiste suédois suffisait à faire accepter par tous.

Hagen (5) fit encore une détermination qui le conduisit à admettre 6,524.

Bunsen et Matthiessen trouvèrent 6,536. Ces valeurs étaient considérées comme des confirmations des résultats de Berzelius.

Cependant, en 1856, Mallet (6) proposa le nombre 6,95, déduit de plusieurs expériences concordantes faites en précipitant par le nitrate d'argent un poids connu de chlorure de lithium fondu.

Cette dernière valeur ne fut pas admise immédiatement. Dans son mémoire sur les sels de lithine (1857), Troost insista sur la décomposition partielle inévitable du chlorure de lithium pendant la fusion, circonstance qui devait expliquer la grandeur du nombre de Mallet. En même temps il donna comme moyenne de plusieurs essais 6,5 : c'était revenir à l'équivalent de Berzélius. Ses expériences étaient faites en partant du chlorure de lithium pur. Ce sel était précipité par le carbonate d'ammoniaque, le carbonate de lithine lavé et dissous dans de l'eau chargée d'acide carbonique ; la dissolution, évaporée lente-

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. VII, p. 284.
(2) *Schweigg. Ann.*, t. LIV, p. 230.
(3) *Ann. Phys. Chem.*, t. XV, p. 480.
(4) *Traité de chimie*, édit. franç., 1830, t. II, p. 319.
(5) *Ann. Phys. Chem.*, t. XLVIII, 364.
(6) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CI, p. 370.

ment, laissait déposer du carbonate de lithine pur qu'on desséchait à 200 degrés. On y dosait la lithine en la pesant à l'état de sulfate fondu, et l'acide carbonique par calcination avec de la silice. Dans le même mémoire, Troost expliquait également le nombre trop faible (6,08) de Hermann, en faisant remarquer que le carbonate de lithine perd un peu d'acide carbonique bien au-dessous de la température de sa fusion.

En 1860, Dumas donna comme moyenne de plusieurs expériences, 7,00.

A la même époque (1), Mallet reprit cette étude en précipitant le sulfate de lithine séché au-dessous du rouge par le chlorure de baryum ; il obtint les nombres 6,92 — 6,95 — 7,07 et 7,09.

En 1862 (2), Diehl a obtenu, en dosant l'acide carbonique du carbonate de lithine, 7,026 (moyenne de 7,012 à 7,036). La pureté du carbonate était vérifiée par l'analyse spectrale ; ce sel avait été purifié par trente précipitations successives. L'auteur recommande ce procédé pour déterminer l'équivalent du lithium, de préférence à la précipitation du sulfate par les sels de baryte, le sulfate de baryte retenant une certaine quantité de lithine que les lavages ne lui enlèvent pas.

Troost (3), reprenant alors ses anciennes déterminations, trouva par le dosage du chlore dans le chlorure de lithium 6,99 et 7,03 ; par décomposition du carbonate par la silice, 7,00 et 7,02 ; par décomposition du carbonate par l'acide sulfurique, 7,06. Dans son mémoire, Troost insiste de nouveau sur la décomposition du chlorure de lithium pendant sa fusion au contact de l'air ; pour l'obtenir parfaitement pur, il faut le faire fondre dans une atmosphère d'acide chlorhydrique sec, qu'on remplace ensuite par de l'air sec jusqu'à complet refroidissement. Le carbonate était desséché à 200 degrés.

Stas (4) fit en 1865 de nouvelles expériences qui le conduisirent à admettre 7,020 ou 7,024, soit en précipitant le chlorure de lithium par le nitrate d'argent, soit en transformant le chlorure en azotate.

Depuis cette époque, tous les chimistes ont adopté le nombre 7,022, ou plus simplement 7,0, pour la valeur de l'équivalent du lithium (5).

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXII, p. 244

(2) *Ibid.*, t. CXXI, p. 93.

(3) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 366.

(4) *Mém. Acad. Belgique*, janvier 1865.

(5) Sans insister davantage sur les expériences anciennes qui portaient sur des sels impurs, contenant des métaux à équivalent plus élevé, on peut se rendre compte des différences observées entre les nombres de Gmelin, de Hermann, de Hagen, de Berzelius, de Bunsen et Matthiessen, et de Troost dans ses premières déterminations, nombres qui varient de 5 à 7,6. En effet, le carbonate et le chlorure de lithium perdent, l'un de l'acide carbonique, l'autre du chlore, lorsqu'on les chauffe ; le carbonate étant transformé en sulfate de lithine et le chlorure en chlorure d'argent. Or du carbonate de lithine légèrement basique conduit par la pesée du sulfate à un nombre trop faible pour l'équivalent du lithium, tandis que, inversement, du chlorure de lithium légèrement basique conduit à un nombre trop fort lorsqu'on le transforme en chlorure d'argent et qu'on déduit du poids du chlore celui du lithium combiné.

PRÉPARATION DU LITHIUM

Dès ses premières recherches, Arfwedson constata l'analogie que présentent les sels de lithine avec ceux de potasse et de soude, et ce rapprochement le détermina à soumettre la lithine à l'action décomposante de la pile, comme Davy l'avait fait dix ans auparavant pour les deux autres métaux alcalins. Ces essais n'aboutirent à aucun résultat, les piles employées par Arfwedson n'ayant pas une puissance suffisante.

Gmelin (1) tenta la même décomposition, mais toujours sans prendre un nombre d'éléments assez considérable.

En 1828, Kralowanski (2) essaya sans succès de réduire la lithine par le charbon, le fer ou le potassium.

Plus tard Brandes (3), employant une pile puissante, put décomposer la lithine; il obtint quelques globules d'un métal qui brûlait avec une flamme blanche.

Davy, répétant cette expérience, put également préparer une très petite quantité de lithium.

Toutefois, dans ces premiers essais, le rendement était beaucoup trop faible pour qu'on pût étudier les principales propriétés du nouveau métal.

En 1855, Bunsen et Matthiessen (4) réussirent à isoler le lithium en décomposant le chlorure fondu par la pile.

On chauffe ce chlorure dans un creuset de porcelaine à parois épaisses, et l'on y amène le courant d'une pile de 4 à 6 éléments Bunsen. Le pôle positif est une pointe de charbon de cornue, et le pôle négatif un fil de fer de la grosseur d'une aiguille à tricoter. On voit, au bout de quelques secondes, se fixer au fil de fer, au-dessous de la surface du chlorure, un globule de métal qui, après quelques minutes, atteint la grosseur d'un pois. On sépare cette masse avec une spatule de fer et on la plonge dans de l'huile de naphte. Pendant cette dernière opération, le globule métallique est suffisamment protégé contre l'inflammation due à l'accès de l'air par une couche de chlorure de lithium.

C'est à ce mode de préparation que Troost s'adressa en 1856 dans son travail sur les sels de lithine. Il apporta seulement à la méthode précédente quelques modifications de détail, dont la principale consiste à entourer le pôle positif d'un cylindre protecteur pour empêcher les pertes de chlorure de lithium qui, pendant la décomposition, est projeté en petites gouttelettes par les bulles de chlore qui se dégagent.

« J'emploie, dit-il, un creuset de fonte de 12 centimètres de hauteur sur 52 millimètres de diamètre à l'ouverture. Ce creuset est hermétiquement fermé à sa partie supérieure par un disque de fer ajusté au tour et qui est lui-même percé de deux ouvertures: l'une a 5 millimètres et laisse passer le pôle négatif,

(1) *Gilb. Ann.*, t. LXIV, p. 361, et t. LXXII, p. 399.
(2) *Schweigg. Ann.*, t. LIV, p. 230 et 346.
(3) *Ibid.*, t. VIII, p. 120.
(4) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XCIV, p. 107.

l'autre a 31 millimètres et est garnie d'un cylindre de tôle de 29 millimètres de diamètre intérieur, qui descend jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre de tôle est lui-même revêtu intérieurement d'un tube de porcelaine. C'est dans ce tube que plonge le pôle positif. D'après cette disposition, le chlorure projeté se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans le creuset; le lithium s'accumule autour du pôle négatif, et l'expérience peut mar-

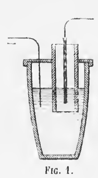


Fig. 1.

cher seule pendant plusieurs heures ; on peut d'ailleurs remplacer le chlorure fondu à mesure qu'il se décompose, en en projetant de nouveaux morceaux par le tube de porcelaine. »

Troost répéta également les expériences de Kralowanski, c'est-à-dire les essais de décomposition du carbonate de lithine par le carbonate de chaux et le charbon, ou de l'hydrate de lithine par le fer. Dans aucun cas il ne put obtenir de métal. Cette vérification était très importante; car ce fait suffirait pour éloigner le lithium des autres métaux alcalins, et le rapprocher des alcalino-terreux.

A la suite de ces expériences, Troost étudia l'action du potassium et du sodium sur le chlorure de lithium. Il put ainsi préparer des alliages du lithium avec ces deux métaux, ce qui fournit encore un nouveau motif de rapprochement du lithium et des métaux alcalino-terreux. Ces alliages, qu'on peut aussi faire directement en mettant en contact le lithium et l'autre métal, peuvent être obtenus en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur; l'expérience peut même réussir avec du chlorure de lithium impur contenant d'autres chlorures alcalins. Avec le sodium le produit de la réaction est un alliage plus lourd que l'huile de naphte. Il contient beaucoup de sodium, mais on peut l'enrichir en lithium en le plongeant dans de l'eau surmontée d'une couche d'huile de naphte. Le sodium décomposant l'eau avant le lithium, le globule vient bientôt à la surface de l'huile, par suite d'une diminution de densité. A ce moment, le métal contient encore un peu de sodium; aussi ce procédé ne paraît guère susceptible d'être appliqué à la préparation du lithium.

Ces dernières années, Hiller (1) a modifié avantageusement, pour la prépa-

(1) *Dict. Fehling*, 1882, p. 131.

ration en grand du lithium, la disposition adoptée par Troost pour décomposer par la pile le chlorure de lithium fondu. Ce sel, préalablement mélangé d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, est placé dans un creuset de porcelaine. Le pôle positif est une tige cylindrique de charbon de cornue *a*; le pôle négatif KK' est un fil de fer qui passe au travers d'une pipe de terre dont l'extrémité *b* communique par un tube de verre *d* et un tube de caoutchouc *e* avec un appareil à hydrogène. Le fourneau de la pipe est muni à l'intérieur d'un enduit de graphite.

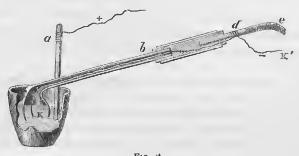


Fig. 2

Lorsque le chlorure de lithium est fondu, on remplit la pipe d'hydrogène pur et sec pour chasser l'air, puis on la place dans la matière en fusion, de manière que le fourneau renversé forme une sorte de cloche capable de retenir le lithium. A la fin de l'expérience, on brise la pipe et l'on trouve le métal accumulé à l'intérieur. On le plonge immédiatement dans l'huile de naphte.

Propriétés du lithium. — Le lithium est un métal blanc, solide à la température ordinaire. Il a à peu près l'éclat de l'argent et le conserve indéfiniment dans l'air sec, tandis qu'il se ternit peu à peu à la surface dans l'air humide. Lorsqu'on presse le métal fondu entre deux lames de verre, il forme un miroir. Il est sensiblement plus dur que le potassium et le sodium, mais il est rayé par le plomb, le calcium et le strontium. Très tenace, il peut se laisser étirer à la filière; cependant ses fils, à égalité de grosseur, se rompent plus facilement que les fils de plomb. Il se soude à lui-même par pression à la température ordinaire. Troost a pu laminer ce métal à l'air sans précaution, de manière à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier.

La densité du lithium est, d'après Bunsen et Matthiessen, de 0,5936; c'est le plus léger de tous les corps solides connus: il flotte sur l'huile de naphte.

Il fond à 180 degrés. Même à cette température il n'est pas attaqué par l'oxygène sec. On peut le couler au contact de l'air dans des vases de fer sans qu'il se ternisse. Jusqu'au rouge vif il ne se volatilise pas; mais, si l'on continue à chauffer, il brûle avec une flamme blanche qui présente un éclat extraordinaire. Cet éclat paraît dû, d'après Troost, à la volatilisation du métal, car il a pu constater que le lithium placé dans une nacelle de fer et chauffé au rouge vif se volatilisait dans un courant d'hydrogène, en même temps que le gaz, enflammé à la sortie du tube, brûlait avec une flamme blanche.

Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond et ne s'enflamme que lorsqu'on le projette à la surface des acides sulfurique ou azotique concentrés, qui sont alors violemment attaqués, avec dégagement tumultueux de gaz.

D'après Matthiessen (1), l'acide sulfurique étendu est violemment attaqué; l'acide sulfurique monohydraté l'est très lentement. Le lithium corrode très rapidement, avant la fusion, la silice, le verre, la porcelaine. Il en est de même, à une température peu élevée, pour l'argent, l'or et le platine. Le fer bien décapé se recouvre d'une couche brillante analogue à celle que produirait l'étain.

Le soufre attaque le lithium à une température inférieure à celle de sa fusion, et donne un sulfure jaune soluble dans l'eau. Le phosphore fournit un composé brun qui dégage, au contact de l'eau, de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Le lithium prend feu dans le chlore, le brome, la vapeur d'iode; il en est de même avec la vapeur de soufre, l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique.

Il décompose avec violence l'acide chlorhydrique concentré.

D'après Seely (2), le lithium se comporte comme le sodium, lorsqu'on le fait agir sur le gaz ammoniac liquéfié; il se dissout en donnant une coloration d'abord rouge, puis bleue.

Wanklyn (3) a observé que le lithium donne avec le zinc-éthyle une combinaison cristalline analogue à celle que fournit le sodium dans les mêmes condition

La chaleur spécifique moyenne du lithium est, d'après Regnault (4), de 6,59 pour l'équivalent, soit 0,9408 pour l'unité de poids, entre 27 et 100 degrés.

Sa conductibilité électrique est 19,0 (5) à $+20$ degrés (celle de l'argent étant 100). C'est le moins conducteur des métaux alcalins. Il est un peu moins électropositif que le sodium.

D'après Lockyer (6), le lithium distillé dans e vide abandonne 100 fois son volume d'hydrogène (?).

OXYDES DE LITHIUM

On connaît le protoxyde de lithium, qui peut être obtenu soit anhydre, soit combiné à 1 ou à 3 équivalents d'eau, pour former les hydrates LiO,HO ou LiO,3HO. En outre, un grand nombre de faits conduisent à admettre l'existence d'un peroxyde de lithium qui n'a pas été isolé.

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XCIV, p. 10.
(2) *J. B.*, 1871, p. 231.
(3) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CVIII, p. 67.
(4) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXIII, p. 11.
(5) Matthiessen, *Phil. Magaz.*, 4e sér., t. XIII, p.
(6) *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 514.

PROTOXYDE DE LITHIUM ANHYDRE (LiO).

On peut obtenir ce composé par trois méthodes différentes :

1° En chauffant le lithium dans un courant d'oxygène sec à plus de 200 degrés. Dès qu'on atteint cette température, on voit la combinaison s'effectuer immédiatement avec incandescence et flamme. Pour faire cette expérience, on doit placer le métal dans une nacelle de fer, les autres métaux étant rapidement percés ; encore ne faut-il employer que très peu de lithium dans chaque essai, sans quoi la chaleur dégagée déterminerait la combustion vive du fer. Après le refroidissement dans une atmosphère d'oxygène sec, on trouve une masse spongieuse d'un blanc jaunâtre. Ce produit contient du protoxyde de lithium anhydre mêlé d'un peu de peroxyde, qui lui donne cette coloration jaune. On peut constater la présence de cette impureté en en dissolvant une petite quantité dans une liqueur d'indigo mélangée d'un grand excès d'acide chlorhydrique ; peu à peu le liquide se décolore. Ce corps jaunâtre, chauffé au contact de l'air, devient presque blanc, par suite de la destruction du peroxyde.

2° On décompose le carbonate de lithine anhydre par le charbon à une température élevée, dans un creuset de platine. Par ce moyen on a de la lithine exempte de peroxyde.

3° On peut aussi décomposer l'azotate de lithine dans un creuset d'argent, en maintenant la température pendant très longtemps au rouge, ou bien chauffer ensemble l'azotate de lithine et des fragments de cuivre qui rendent la décomposition de l'azotate beaucoup plus rapide (H. Muller).

Le protoxyde de lithium anhydre est blanc, à cassure cristalline. Il n'attaque pas les vases de platine, dans lesquels il peut être impunément porté à une température voisine de celle de la fusion du platine ; lorsque cette attaque se produit, c'est que la lithine est impure et contient des traces d'oxydes de rubidium ou de cæsium. Le chlore, le soufre, le phosphore, se combinent à l'oxyde de lithium (Troost). Le charbon et le fer ne le décomposent pas. Chauffé dans un courant d'oxygène sec sur une nacelle d'argent, il absorbe un peu de gaz, et se transforme superficiellement en peroxyde ; l'action ne peut être rendue plus complète en chauffant davantage, le peroxyde étant décomposable par la chaleur. Si l'on remplace la nacelle d'argent par une nacelle de platine, on voit apparaître tout autour de l'oxyde une auréole brune.

Donnée thermique. — D'après Beketoff (1), la chaleur de dissolution de LiO anhydre est de $+ 13^{Cal},0$.

PROTOXYDE DE LITHIUM HYDRATÉ

L'oxyde anhydre mis en contact avec l'eau s'y dissout en dégageant une quantité de chaleur peu sensible ; il donne un liquide très alcalin, qui, par

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 312

évaporation dans un vase d'argent et calcination au-dessous du rouge, laisse, après refroidissement, une masse blanche, à cassure cristalline, déliquescente (moins toutefois que la potasse et la soude hydratées). Sa formule est LiO,HO. Ce corps se dissout lentement dans l'eau ; il y est aussi soluble à froid qu'à chaud. Cet hydrate est indécomposable par la chaleur, qui permet seulement de le fondre ; il ne se volatilise pas, même au rouge blanc. D'après Troost, et contrairement aux assertions de plusieurs chimistes, il n'attaque pas le platine, dans lequel on peut le fondre lorsqu'il est pur. Il est insoluble dans un mélange d'alcool absolu et d'éther ; d'après Gmelin, l'alcool précipite une partie du lithium de la dissolution aqueuse saturée d'hydrate.

On prépare le plus souvent l'hydrate de lithine au moyen du carbonate, comme le faisait Arfwedson, en chauffant ce sel avec de la chaux éteinte et de l'eau pendant plusieurs heures, filtrant et évaporant au rouge naissant dans une capsule d'argent. Toutefois ce procédé, qui réussit très bien pour la préparation de la potasse ou de la soude, est ici d'un usage moins commode, à cause de la faible solubilité du carbonate de lithine.

On peut aussi précipiter une dissolution de sulfate de lithine par une quantité équivalente de baryte, filtrer et évaporer rapidement (Gmelin).

L'hydrate de lithine préparé par Arfwedson était inaltérable à l'air, et aussi peu soluble dans l'eau que le carbonate : mais on sait que la purification des sels de lithine sur lesquels ce chimiste opérait n'était pas suffisante ; de plus l'auteur indique que l'hydrate était encore mélangé de carbonate.

Gmelin, en évaporant lentement dans le vide des dissolutions d'hydrate de lithine, obtint de petits grains cristallins que l'on put recueillir et analyser. Ils ont pour formule, d'après Muretow (1), LiO,3HO. C'est une combinaison hygroscopique, analogue comme composition et comme propriétés à l'hydrate de potasse KO,3HO.

Analyse.	Théorie.	Trouvé (Troost).
LiO	62,50	62,58
HO	37,50	37,42

Données thermiques. — La chaleur de formation de l'hydrate de lithine à partir des éléments pris dans leur état actuel a été déterminée par Thomsen (2). Ce savant a trouvé pour l'état dissous les nombres suivants rapportés à 1 équivalent :

$$\text{Li sol.} + \text{H gaz} + \text{O}^2 \text{ gaz} + \text{Aq} = \text{LiO,HO dissous} = 117^{\text{Cal}},8$$
$$\text{Li sol.} + \text{O gaz} + \text{HO sol.} + \text{Aq} = \text{LiO,HO dissous} = 83^{\text{Cal}},3$$

PEROXYDE DE LITHIUM

On a indiqué précédemment les conditions dans lesquelles la lithine anhydre paraît se transformer partiellement en peroxyde. La simple calcination, au

(1) *Berichte*, 1872, p. 331.

(2) *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., t. XIX, p. 1.

contact de l'air, du protoxyde anhydre ou de son carbonate, semble suffire pour opérer cette transformation à la surface, car, même avec des substances très pures, le creuset de platine se colore toujours en jaune foncé ou vert-olive, ce qui est un caractère distinctif du peroxyde. Ce corps se décompose presque complètement par dissociation à la température même où il se forme, comme le prouvent les expériences de Troost sur l'absorption de l'oxygène à chaud par le protoxyde anhydre ; aussi ne peut-on en obtenir que des traces.

HYDRURE DE LITHIUM

A la suite de leurs recherches sur les hydrures de potassium et de sodium, Troost et Hautefeuille (1) tentèrent de former un hydrure de lithium en faisant absorber au métal de l'hydrogène pur et sec. En se plaçant dans les mêmes conditions que pour les deux autres métaux alcalins, ils ne purent faire dissoudre au lithium que dix-sept fois son volume de gaz. Ce résultat ne permet pas de conclure qu'il se forme un hydrure de lithium ; peut-être ce composé se trouve-t-il dans un état de dissociation très avancé à la température de l'expérience.

CHLORURE DE LITHIUM

On a décrit précédemment les procédés en usage pour extraire le chlorure de lithium des minerais lithinifères. Quelle que soit la méthode employée, le lithium est toujours séparé, soit à l'état de chlorure, soit à l'état de sulfate ou de carbonate. Ces deux derniers sels se transforment facilement en chlorure, le sulfure par double décomposition avec le chlorure de baryum, le carbonate par dissolution dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de lithium peut être obtenu, soit à l'état anhydre, soit avec 2 ou 4 équivalents d'eau.

CHLORURE DE LITHIUM ANHYDRE (LiCl).

Ce sel cristallise de sa dissolution aqueuse en octaèdres réguliers très nets, lorsqu'on l'évapore dans une atmosphère sèche à la température ordinaire (Troost). Ces cristaux ont la saveur salée du chlorure de sodium ; ils sont plus déliquescents que le chlorure de calcium. Ils fondent au rouge sombre, et donnent une masse très fluide, complètement transparente, qui, sous l'action prolongée d'une haute température, au contact de l'air, perd un peu de chlore, et devient alcaline (Mayer). Cette instabilité peut même être constatée sur les dissolutions aqueuses ; lorsqu'on les évapore à siccité, le chlorure redissous présente une réaction alcaline. Cette décomposition peut être rendue plus rapide en chauffant le chlorure au rouge dans un courant de vapeur d'eau ; dans ce dernier cas il se

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 811.

dégage de l'acide chlorhydrique ; elle devient complète lorsqu'on ajoute préalablement un peu de silice (Kunheim) (1). On peut au contraire empêcher la décomposition du chlorure de lithium par la chaleur en le mélangeant, comme on le fait pour le chlorure de magnésium, avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Troost recommande, dans le même but, de faire fondre le chlorure de lithium dans un courant d'acide chlorhydrique sec, et de le laisser refroidir dans de l'air ou de l'azote sec : dans ces conditions, il ne perd pas de poids. Cependant Stas a constaté que, même en prenant ces précautions, ce sel prend une réaction alcaline, toujours très faible.

Le chlorure de lithium se volatilise au rouge blanc. D'après Rose, il est plus volatil que le chlorure de sodium, mais moins volatil que le chlorure de potassium.

Il est soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool absolu. La dissolution alcoolique brûle avec une flamme rouge.

La solubilité dans l'eau est représentée par les nombres suivants :

100 parties d'eau dissolvent :

A 0°	20°	65°	80°	96°	140°	160°
63,7 part.	8),7	104,2	115	129	139	145

La dissolution saturée bout à 171 degrés.

La densité du chlorure de lithium anhydre est à +3°,9 de 2,074 (2) ; à +17°,5, de 1,998 (3) ; à 0 degré, de 1,998 (4) ; au point de fusion, de 1,515 (5).

La chaleur spécifique déterminée par Regnault est de 0,282 pour l'unité de poids.

D'après les expériences de Potilitzine (6), l'oxygène déplace le chlore du chlorure de lithium à la température de la fusion de ce sel.

Analyse.	Calculé.	Trouvé	
		Stas.	Arfwedson.
Li........	16,53	16,63	22,49
Cl............	83,47	83,47	77,61

Données thermiques. — La chaleur de dissolution du chlorure de lithium est de + 8Cal,4. La chaleur de formation du chlorure, à partir du lithium métallique et du chlore gazeux, est de 101,9 pour l'état dissous ; d'où l'on déduit pour l'état solide :

$$\text{Li sol.} + \text{Cl gaz} = \text{LiCl sol.} = + 93^{\text{Cal}},5$$

(1) *J. B.*, 1861, p. 149.
(2) Schröder, *Ann. Phys. Chem.*, t. CVI, p. 226.
(3) Kremers, *Ann. Phys. Chem.*, t. XCIX, p. 443.
(4 et 5) Quincke, *Ann. Phys. Chem.*, t. CXXXVIII, p. 141.
(6) *Bull Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 86 et 220.

La chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique étendu par la lithine étendue est de (1) $+ 13_{Ca}{}^{1},85$ pour 1 équiv.

CHLORURE DE LITHIUM HYDRATÉ ($LiCl + 4 HO$).

Hermann avait annoncé en 1829 (2) que le chlorure de lithium anhydre exposé à l'eau humide se liquéfiait en attirant la vapeur d'eau, et laissait déposer au bout de quelque temps des cristaux prismatiques d'apparence rectangulaire et portant à chaque sommet une modification. Par une évaporation plus rapide, le même chimiste obtenait des aiguilles entrelacées en forme de plumes, pareilles à certaines cristallisations de sel ammoniac. Ces cristaux étaient formés par un hydrate de chlorure de lithium ; dès qu'on les touchait avec les doigts, ils tombaient en poudre cristalline. Pendant longtemps cette observation ne fut citée que sous la responsabilité de son auteur, l'expérience, répétée bien des fois, n'ayant jamais fourni que des octaèdres réguliers. Ce n'est que depuis les recherches de Troost que l'on connaît la cause de ces insuccès, qui tenait uniquement à la température trop élevée à laquelle on opérait. Toutes les fois que l'on fait cristalliser le chlorure de lithium vers + 15 ou + 20 degrés, on obtient des octaèdres réguliers anhydres; mais si l'évaporation a lieu au-dessous de + 10 degrés, comme il devait arriver fréquemment au savant russe, on a toujours des prismes rectangulaires hydratés. Troost a pu reproduire constamment cette dernière forme en faisant évaporer au-dessous de + 10 degrés une dissolution aqueuse concentrée de chlorure de lithium sous une cloche à dessiccation.

Ces cristaux prismatiques paraissent rectangulaires; les prismes sont surmontés de quatre facettes placées sur les faces latérales, ce qui leur donne souvent l'aspect de lames hexagonales. Placés sur du papier à filtrer ou touchés avec les doigts, ils deviennent à l'instant même opaques dans toute leur masse, à partir du point où on les a touchés, puis ils tombent en poudre cristalline. Chauffés, ils fondent dans leur eau de cristallisation, puis l'eau s'évapore, le sel devient anhydre et solide, et fond de nouveau au rouge sombre. D'après Hermann et Troost, ces cristaux présentent la composition $LiCl + 4HO$, correspondante à la formule de l'hydrate de chlorure de sodium obtenu par Mitscherlich à — 10°. Ces propriétés tendent donc à rapprocher le lithium des métaux alcalins.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Hermann).
LiCl..............	54,13	»
HO..............	45,87	46,36

Simon (3) a obtenu des combinaisons alcooliques de chlorure de lithium.

(1) Thomsen, *Ann. de phys. et de chimie*, t. CXLIII, p. 357.
(2) *Ann. de phys.. et de chim*, t. XV, p. 480.
(3) *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., t. XX, p. 371.

Pour les préparer, on chauffe ce sel avec les alcools éthylique ou méthylique anhydres; on filtre, on chasse l'excès d'alcool et on laisse refroidir. Il se dépose des écailles cristallines décomposables par l'eau, dont la composition est $LiCl + 4 C^4H^6O^2$ et $LiCl + 3 C^2H^4O^2$. Bien que l'étude de ces composés appartienne à la chimie organique, nous les citons ici, à cause des analogies de composition qu'ils présentent avec les hydrates de chlorure de lithium, l'alcool paraissant jouer le même rôle que l'eau.

CHLORURE DE LITHIUM HYDRATÉ ($LiCl + 2 HO$).

En évaporant sous une cloche à dessiccation une dissolution de chlorure de lithium dans l'alcool ordinaire, Rammelsberg (1) a obtenu un nouvel hydrate dont la composition serait représentée par la formule $LiCl + 2 HO$.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).	
Li Cl	69,92	69,57	70,19
HO	30,08	»	»

CHLOROPLATINATE DE LITHIUM ($LiCl + PtCl^2 + 6 HO$).

On prépare ce composé en mélangeant les deux chlorures de lithium et de platine en quantités équivalentes, et évaporant la dissolution sous une cloche à dessiccation. Il se dépose peu à peu des cristaux rouge orangé, en larges lames superposées, qui s'effleurissent à l'air. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et le mélange d'alcool et d'éther (2).

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Scheibler).
Li	2,44	2,67
Pt	37,22	36,64
Cl	40,04	»
HO	20,30	19,81

CHLOROPLATINITE DE LITHIUM ($LiCl + PtCl + 6HO$).

Nilson (3) a obtenu ce chlorure double en aiguilles allongées, très minces, peu déliquescentes et inaltérables à 100 degrés.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Nilson).	
LiCl	18,40	18,54	18,70
Pt	42,85	42,51	42,65

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. LXVI, p. 79.
(2) Scheibler, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXVII, p. 485.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 211.

— Les autres chlorures doubles de lithium n'ont pas été isolés ; on sait seulement que s'ils existent, ils sont solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique : car, d'après les observations de Godeffroy et Ziwck (1), le chlorure de lithium en dissolution concentrée ne précipite pas les chlorures d'antimoine, de bismuth, de fer, de zinc, de cuivre, de manganèse, de nickel, d'étain, contrairement à ce qui se produit dans la plupart des cas avec les chlorures des métaux alcalins.

OXYCHLORURE DE LITHIUM

Il résulte des expériences de Hautefeuille et Margottet (2) que le chlorure de lithium fondu enlève un peu de lithine aux silicates de lithine ; il se forme sans doute un peu d'oxychlorure : toutefois ce composé n'a pas été isolé.

BROMURE DE LITHIUM (LiBr).

On l'obtient généralement en dissolvant le carbonate dans l'acide bromhydrique ; la liqueur donne, après une évaporation lente et au bout d'un temps très long, une croûte cristalline où il est difficile de distinguer aucune forme cristalline.

Il est d'ailleurs impossible d'examiner le produit au microscope à cause de son extrême déliquescence.

F. Klein (3) recommande la décomposition du bromure de calcium dissous par une quantité insuffisante de carbonate de lithine délayé dans l'eau. On laisse reposer vingt-quatre heures et l'on filtre ; le reste de la chaux est ensuite précipité exactement par une dissolution de carbonate de lithine ; on filtre et l'on évapore.

D'après Kremers (4), 100 parties d'eau dissolvent :

A 0°	34°	59°	82°	103°	
143	196	222	244	270	part. du bromure de lithium.

IODURE DE LITHIUM (Li I).

Ce sel s'obtient par les procédés suivants :

1° Dissolution du carbonate de lithine dans l'acide iodhydrique (Troost).

2° On décompose de l'iodure de baryum ou de calcium par une quantité insuffisante de carbonate de lithine finement pulvérisé et délayé dans l'eau. Au bout

(1) *Berichte*, 1875, p. 9.
(2) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 686.
(3) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXVIII, p. 239.
(4) *J. B.*, 1858, p. 40.

de vingt-quatre heures, la baryte ou la chaux sont précipitées presque complètement; on décante, et l'on précipite exactement le reste de ces oxydes par une dissolution de carbonate de lithine; on filtre et l'on évapore.

3° On sature avec du carbonate de lithine de l'acide iodhydrique contenant un peu d'acide phosphorique; on obtient une dissolution d'iodure de lithium et un dépôt de phosphate. Ce dernier est changé en iodure en chauffant avec de l'iodure de baryum et une trace d'acide sulfurique. L'iodure de baryum en excès est éliminé par une addition convenable de carbonate de lithine dissous.

4° On neutralise par la baryte ou la chaux la moitié d'une dissolution d'acide iodhydrique contenant de l'acide phosphorique; on mélange cette moitié avec la seconde, et l'on neutralise avec du carbonate de lithine. Dans ce cas la baryte ou la chaux qu'on a employées suffisent pour précipiter tout l'acide phosphorique.

Ces trois derniers procédés ont été proposés par Liebig (1).

Les dissolutions précédentes donnent par évaporation de petits cristaux colorés en jaune par l'iode libre; on peut les débarrasser presque complètement de cette impureté en les comprimant rapidement dans du papier buvard. On obtient aussi quelquefois des aiguilles ou des prismes qui paraissent clinorhombiques. Ce corps est très déliquescent. 100 parties d'eau dissolvent :

A 0°	19°	40°	59°	75°	80°	99°	120°
151	164	179	200	263	435	476	588 part. d'iodure.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
Li...............	71,26	70,40
HO..............	28,74	»

FLUORURE DE LITHIUM

Ce composé se prépare, d'après Berzelius (2), en dissolvant le carbonate dans l'acide fluorhydrique, et évaporant la dissolution ; il forme de petites paillettes cristallines ou de petits grains opaques, peu solubles dans l'eau, fusibles au rouge en donnant une masse transparente qui redevient opaque par le refroidissement.

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE LITHIUM

La combinaison précédente se dissout dans un excès d'acide fluorhydrique, et la liqueur laisse déposer de petits cristaux à saveur acide, un peu plus solu-

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXI, p. 222.
(2) *Ann. Phys. Chem.*, t. I, p. 17.

bles dans l'eau que le sel précédent. Ce produit perd, lorsqu'on le chauffe, la moitié de son acide fluorhydrique, et se transforme en fluorure neutre (Berzelius.)

FLUORURE DOUBLE DE LITHIUM ET D'ANTIMOINE ($2\,LiFl,SbFl^3$).

Fluckiger (1), qui a préparé ce composé, le décrit comme difficilement cristallisable ; il se dissout dans 20 parties d'eau.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
Li	4,10	5,44
Sb	55,25	54,81

HYDROFLUOBORATE DE LITHIUM

Il s'obtient en précipitant l'hydrofluoborate de baryte par le sulfate de lithine. La dissolution, évaporée lentement à 40°, laisse déposer de grands prismes déliquescents, très solubles dans l'eau, qui, au contact de l'air, se liquéfient peu à peu et se transforment en petits cristaux rhomboédriques difficilement solubles dans l'eau, qui n'ont pas été étudiés (Berzelius).

HYDROFLUOSILICATE DE LITHIUM ($LiFl,SiFl^2 + 2\,HO$).

Berzelius avait décrit ce composé comme un sel peu soluble, difficilement décomposable par la chaleur; ses observations ont dû être faites sur un sel impur. Stolba (2) prépare ce corps en décomposant l'acétate de lithine ou le carbonate par l'acide hydrofluosilicique ; on évapore à une douce chaleur, on reprend par l'eau, on filtre. Peu à peu il se dépose des cristaux transparents, clinorhombiques, solubles dans 1,9 parties d'eau à la température ordinaire, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Leur densité est 2,33. Séchés à 100 degrés, ils deviennent anhydres, et en même temps moins solubles dans l'eau. En chauffant davantage, ils fondent et dégagent du fluorure de silicium, mais il est difficile de chasser complètement ce gaz par la calcination. Ce sel est plus soluble dans l'acide hydrofluosilicique étendu que dans l'eau pure.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Stolba).
HO	18,89 p. 100	18,75 (perte à 100 degrés)

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. LXXXVII, p. 261.
(2) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCI, p. 456.

SULFURE DE LITHIUM (LiS).

Le soufre se combine directement au lithium à une température peu élevée, et donne une matière soluble dans l'eau, mais le produit obtenu contient toujours des polysulfures qui le colorent en jaune. Pour préparer le monosulfure, on réduit le sulfate au rouge vif par la quantité équivalente de charbon ; un excès de ce dernier corps rendrait le produit pyrophorique. La masse se dissout ensuite dans l'eau. Ce corps est plus soluble dans l'eau et l'alcool que l'hydrate de lithine.

Le carbonate de lithine en suspension dans l'eau, soumis à l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré, finit par se transformer complètement en sulfure (1).

Donnée thermique. — Thomsen (2) a trouvé, pour la chaleur de formation, du monosulfure de lithium à l'état dissous, $+ 57^{Cal},6$ à partir des éléments.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE LITHIUM ($LiHS^2$).

Il se produit par voie sèche en faisant passer de l'hydrogène sulfuré sur du carbonate de lithine chauffé au rouge. La matière fond en se colorant en brun ; après refroidissement, elle paraît jaune clair.

D'après Berzelius (3), on prépare un composé analogue en saturant d'hydrogène sulfuré une dissolution de monosulfure, et évaporant, d'abord en chauffant jusqu'à consistance sirupeuse, puis à froid dans le vide, sur de la potasse fondue. Il reste une masse saline, hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa dissolution aqueuse laisse déposer à l'air de longs prismes de bisulfure de lithium hydraté.

Donnée thermique. — Thomsem (2) a trouvé pour la chaleur de formation du sulfhydrate de sulfure de lithium à l'état dissous $+ 66^{Cal},08$ à partir des éléments.

POLYSULFURES DE LITHIUM

En faisant fondre de l'hydrate de lithine avec un excès de soufre, on obtient une matière jaune soluble dans l'eau, qui, en présence des acides, se comporte comme le foie de soufre.

PHOSPHURE DE LITHIUM

Le phosphore donne avec le lithium un composé brun qui dégage au contact

(1) Naudin et Montholon, *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 58.
(2) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XIX, p. 1.
(3) *Ann. Phys. Chem.*, t. VI, p. 439.

de l'eau des bulles d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable (Troost).

FERROCYANURE DE LITHIUM ($Cy^3FeLi^2,9HO$).

Ce composé se prépare, d'après Wyrouboff (1), en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide ferrocyanhydrique. Il est très déliquescent.

FERROCYANURE DOUBLE DE LITHIUM ET DE POTASSIUM ($Cy^3FeLi,K,3HO$).

On l'obtient en décomposant le bleu de Prusse par la lithine caustique ; on concentre la dissolution et l'on fait cristalliser dans le vide sec. Il forme des prismes clinorhombiques. Il se dissout dans environ 1,5 partie d'eau froide. A 110 degrés, il perd 10,9 pour 100 d'eau (Wyrouboff) (2).

FERROCYANURE DOUBLE DE LITHIUM ET D'AMMONIUM ($Cy^3FeLi,AzH^4,3HO$).

Cristaux clinorhombiques obtenus en mélangeant à équivalents égaux les deux ferrocyanures et évaporant dans le vide. La dissolution aqueuse de ce sel se décompose par la chaleur (Wyrouboff) (2).

SULFOCYANURE DE LITHIUM

Ce sel a été obtenu par Hermès (3) en dissolvant le carbonate de lithine dans une dissolution d'acide sulfocyanhydrique et évaporant. Ce sont des cristaux lamelliformes, très déliquescents, facilement solubles dans l'alcool.

CARBONATE NEUTRE DE LITHINE. LiO,CO^2.

On obtient souvent ce sel dans le traitement des minerais de lithium par une des méthodes indiquées plus haut. Dans le cas où la lithine se trouverait à l'état d'hydrate, d'azotate et de sel soluble quelconque, on emploie un des procédés suivants :

1° L'hydrate de lithine est dissous dans l'eau, et traité par un courant d'acide carbonique.

2° L'azotate est calciné avec de l'acide oxalique, qui laisse un résidu de carbonate.

3° Le sel soluble est dissous dans l'eau et précipité par un carbonate alcalin.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., t. XVI, p. 291.
(2) *Ibid.*, t. XXI, p. 271.
(3) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCVII, p. 465.

Le carbonate de lithium qu'on obtient ainsi est rarement pur, surtout lorsqu'il provient du traitement direct du minerai. Stas a montré que le sel du commerce contient souvent des quantités notables de carbonate de magnésie. De plus, lorsqu'on se sert d'un carbonate alcalin pour faire la précipitation, ce sel est retenu avec force par le carbonate de lithine, qu'il est très difficile de purifier, même par des lavages prolongés.

Lorsqu'on veut l'obtenir plus pur, on le dissout dans l'eau en faisant passer un courant d'acide carbonique : ce gaz augmente la solubilité du carbonate de lithine dans l'eau ; on décante la liqueur, qu'on abandonne à l'évaporation ; l'acide carbonique étant peu à peu éliminé, le carbonate se dépose lentement sous forme de petits prismes indéterminables. Ces cristaux retiennent mécaniquement un peu d'eau et décrépitent lorsqu'on les chauffe. On les rend anhydres en les desséchant à 200 degrés.

On peut arriver immédiatement à une purification aussi complète en précipitant le chlorure de lithium par le carbonate d'ammoniaque, d'après les indications de Stas : le chlorure, dissous dans son poids d'eau, est mélangé avec un excès de carbonate d'ammoniaque dissous dans l'ammoniaque concentrée ; on chauffe au bain-marie aussi longtemps que le précipité augmente. A ce moment, la moitié du carbonate de lithine est précipitée à l'état de poudre granulée. On lave à l'eau ammoniacale et l'on dessèche.

On peut aussi employer pour cette purification une des deux méthodes indiquées précédemment à propos de l'extraction et de la purification des sels de lithine.

Le carbonate de lithine se présente le plus souvent sous la forme d'une poudre blanche légère, quelquefois de croûtes cristallines ou de petits cristaux prismatiques.

Kralowanski dit avoir obtenu des cubes nacrés.

Sa densité est à 17°,5 de 2,111 (1), et vers son point de fusion, de 1,787 (2).

Il fond au rouge sombre en un liquide transparent, mais dans cet état il a perdu une portion de son acide carbonique. Avant même d'atteindre cette température il se décompose partiellement, d'abord assez vite, puis plus lentement, même lorsqu'on chauffe davantage. Il peut ainsi perdre, d'après Troost, 83 pour 100 de son acide carbonique ; mais il est impossible de le lui enlever complètement, même en maintenant pendant longtemps le carbonate au rouge vif.

Cette décomposition du carbonate de lithine par la chaleur, dont on a déjà signalé l'importance à propos de la détermination de l'équivalent du lithium, sépare très nettement le lithium des métaux alcalins pour le rapprocher des alcalino-terreux. Cette opposition et cette analogie sont encore justifiées par la solubilité du carbonate dans l'eau chargée d'acide carbonique : tandis que 100 parties d'eau froide ou chaude dissolvent seulement 1,2 parties de sel (Troost) (3), 100 parties d'eau chargée d'acide carbonique en dissolvent 5,25 parties.

(1) Kremers, *Ann. Phys. Chem.*, t. XCIX, p. 443.
(2) Quincke, *Ann. Phys. Chem.*, t. CXXXVIII, p. 141.
(3) Vauquelin donne 1 partie à froid, et Kremers 0,769 à + 13 et 0,778 à + 102°.

La dissolution aqueuse saturée bout à 102 degrés.

Le carbonate de lithine est insoluble dans l'alcool.

Ses dissolutions aqueuses précipitent les sels métalliques, comme les autres carbonates solubles; elles décomposent, à l'ébullition, les sels ammoniacaux, en dégageant du carbonate d'ammoniaque; elles donnent avec la chaux ou la baryte, à froid, du carbonate de ces bases qui se précipite, et de la lithine caustique.

Le charbon réduit facilement à chaud le carbonate de lithine, en donnant de la lithine anhydre, sans trace de lithium.

		Trouvé	
Analyse.	Calculé.	(Diehl).	(Gmelin).
LiO	40,57	40,57	45,54
CO^2	59,43	59,43	54,46

On ne connaît pas de bicarbonate de lithine.

BIBORATE DE LITHINE ($LiO,2BoO^3$).

Ce sel se prépare en saturant l'acide borique dissous par le carbonate de lithine. Par évaporation on a des cristaux à réaction alcaline, qui perdent au feu leur eau de cristallisation en se boursouflant et fondent en un verre limpide. Ils se dissolvent facilement dans l'eau (1) (Arfwedson).

Gmelin a indiqué l'existence d'un sel plus acide, confusément cristallisé, moins soluble que le précédent.

Filsinger (2) a décrit trois borates de lithine :

$$LiO,2\,BoO^3,5\,HO,$$
$$LiO,3\,BoO^3,6\,HO,$$
$$LiO,4\,BoO^3,10\,HO.$$

Les deux premiers s'obtiennent par dissolution du carbonate de lithine dans l'acide borique : lorsque le carbonate est en excès, il se forme $LiO,2BoO^3,5HO$; lorsque l'acide borique est en plus grande quantité, c'est le sel $LiO,3BO^3,6HO$ qui se produit. Ces deux composés sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; ils ne peuvent être obtenus cristallisés, mais seulement à l'état de masse gommeuse.

Le sel $LiO,4BoO^3,10HO$ se prépare en faisant bouillir l'acétate de lithine avec l'acide borique, jusqu'à ce que l'acide acétique soit complètement éliminé, et évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool ; sa dissolution aqueuse cristallise difficilement et donne au bout de quelque temps des croûtes cristallines.

(1) Gmelin a obtenu dans ces conditions une gomme transparente.

(2) *J. B*, 1876, p. 225.

SULFITE DE LITHINE ($LiO,SO^2,6HO$).

On obtient ce composé en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de lithine. On laisse déposer, puis on décante et l'on précipite le sulfite, soit par addition d'alcool absolu, soit en faisant bouillir (1). Ce sel se présente en cristaux filiformes devenant jaunes à l'air.

HYPOSULFATE DE LITHINE ($LiO,S^2O^5,2HO$).

D'après Rammelsberg (2), on précipite le sulfate de lithine dissous par l'hyposulfate de baryte, on filtre et l'on évapore. Les cristaux obtenus sont des prismes allongés, transparents, volumineux. Leur densité est 2,158. Ils sont déliquescents à l'air, se dissolvent facilement dans l'eau, perdent au bain-marie une grande partie de leur eau de cristallisation et laissent au rouge un résidu de sulfate. Topsö et Christiansen ont étudié leurs propriétés optiques (3).

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).	
LiO,SO^3........	52,38	54,01	52,82
SO^2 et HO......	47,62	»	»

SULFATE DE LITHINE (LiO,SO^3,HO).

Ce sel s'obtient en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide sulfurique. La dissolution évaporée laisse déposer des cristaux appartenant au système clinorhombique ; ils sont hémièdres et facilement clivables. Leur densité est 2,02. Ils sont inaltérables à l'air humide et très légèrement efflorescents dans l'air sec. Leur composition correspond à la formule LiO,SO^3,HO. Ils décrépitent par la chaleur et deviennent anhydres à 130 degrés, sans fondre.

Le sulfate anhydre est un corps pulvérulent qui n'a été obtenu en cristaux hexagonaux que par Schabus (4). Il est facilement soluble, d'après Troost et Wittstein (5), tandis qu'Arfwedson et Rose (6) le disent difficilement soluble, sauf lorsqu'il est mélangé de sulfate de chaux. Il est inaltérable à l'air ou très légèrement hygroscopique.

(1) Danson, *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. II, p. 205.
(2) *Ann. Phys. Chem.*, t. CXXVIII, p. 322.
(3) *Vidensk, Selsk. Skr.*, 5e sér., t. IX, p. 675, et *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. I, p. 42.
(4) *J. B.*, 1854, p. 323. D'après Wyrouboff (*Bull. Soc. minéral.*, t. III, p. 200), le sel décrit par Schabus serait le sulfate double $LiO,SO^3 + KO,SO^3$.
(5) *Berzel. J. B.*, t. XX, p. 132.
(6) *Ann. Phys. Chem.*, t. LXXXV, p. 443.

D'après Kremers (1), 100 parties d'eau dissolvent :

A 0°	20°	45°	65°	100°	
35,34	34,36	32,80	30,3	29,24	part. de sulfate anhydre.

Cette solubilité diminue donc à mesure que la température s'élève ; elle aurait un maximum au-dessous de zéro.

La dissolution saturée bout à 105 degrés.

Ce sel se dissout facilement dans l'alcool.

Sa densité par rapport à l'eau à $+3°,9$ est 2,21.

Hensgen (2) a remarqué que le sulfate de lithine anhydre, traité par l'acide chlorhydrique gazeux et sec, se transforme complètement en chlorure, comme le font les autres sulfates alcalins, au-dessous du rouge. Le sulfate hydraté LiO,SO^3+HO se décompose, même à froid, par le gaz chlorhydrique, avec élévation de température, en fondant dans son eau de cristallisation.

Analyses.		Calculé.	Trouvé (Gmelin).		
LiO,SO^3. . . .	LiO	27,27	»	27,94	»
	SO^3.	72,73	»	72,06	»
			(Hagen.)	(Hermann.)	(Rammelsberg.)
LiO,SO^3,HO.	LiO.	23,44	22,61	»	»
	SO^3.	62,50	62,42	»	»
	HO. . . .	14,06	14,97	14,3	14,4

Données thermiques. — Elles sont relatives au sel anhydre et au sel hydraté et dues à Thomsen (3) :

$$\text{Chaleur de dissolution de } LiSO^4 \ldots\ldots = +3^{Cal},0$$
$$LiSO^4 \text{ sol.} + HO \text{ sol.} = LiSO^4,HO \text{ sol.} = +2^{Cal},0$$

La chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique étendu par la lithine étendue est de $+15^{Cal},64$ pour 1 équiv.

BISULFATE DE LITHINE ($LiO,2SO^3,HO$).

Arfwedson avait remarqué qu'en évaporant le sulfate neutre anhydre avec un excès d'acide sulfurique, on obtenait une masse plus facilement fusible que le sulfate neutre. Schultz (4) prépare ce corps hydraté en dissolvant le sulfate neutre anhydre dans l'acide sulfurique de densité 1,6 à 1,7 ; il forme des cristaux prismatiques qui fondent à 160 degrés, et dont la formule est $LiO,2SO^3,HO$. Si l'on élève la température, l'eau est d'abord éliminée, puis la moitié de l'acide

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. XCV, p. 468. — Wittstein donne 34,6 parties de sulfate anhydre dans 100 parties d'eau à $+18°$.
(2) *Berichte*, 1875, p. 125.
(3) *Ann. Phys. Chem.*, t. CXLIII, p. 357.
(4) *Ibid.*, t. CXXXIII, p. 137.

sulfurique, à l'état d'acide sulfureux et d'oxygène (Gmelin). Il reste du sulfate neutre anhydre.

Les dissolutions du bisulfate donnent par évaporation de volumineux cristaux de sulfate neutre hydraté.

Lescœur (1) recommande, pour préparer le bisulfate de lithine, de dissoudre le sulfate neutre anhydre non pas dans l'acide sulfurique du commerce, mais dans l'acide monohydraté, qui reste comme résidu de la préparation de l'acide sulfurique anhydre, au moyen de l'acide de Nordhausen. Le bisulfate se dépose en cristaux déliquescents, dont le point de fusion serait à 120 degrés et la formule $LiO,2SO^3,HO$.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Schultz).	Trouvé (Lescœur).
LiO	14,42	14,08	14,13
SO^3	76,92	77,23	75,90
HO	8,64	8,73	»

SULFATE DE LITHINE ACIDE ($2LiO,3SO^3,4HO$).

Schultz (*loc. cit.*) a décrit un sulfate acide de cette composition, qu'il prépare en dissolvant le sulfate neutre dans un peu moins de 4 parties d'acide sulfurique monohydraté. Il se sépare de grandes tables cristallines, minces, qui fondent au-dessus de 110 degrés.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Schultz).
Li	9,79	9,32
SO^3	78,43	78,81
HO	11,79	12,51

SULFATES DOUBLES DE LITHINE ET DE SOUDE

Mitscherlich (2) a indiqué l'existence d'un sulfate double qu'on obtiendrait en évaporant des dissolutions contenant équivalents égaux des deux sulfates. Ce sel n'aurait pas une composition constante et pourrait être représenté par la formule $NaO,SO^3 + n\,LiO,SO^3 + 6\,HO$. Il cristalliserait en rhomboèdres dont l'angle au sommet serait de 77° 32′. Rammelsberg, qui a repris ces expériences en faisant varier les proportions des deux sulfates, a donné plusieurs analyses différentes de ce sulfate et en a mesuré les angles. D'après ses recherches, on pourrait obtenir trois sels différents :

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 516.
(2) *Ann. Phys. Chem.*, t. LVIII, p. 470.

$3(NaO,SO^3) + LiO,SO^3 + 12\,HO$, $2(NaO,SO^3) + LiO,SO^3 + 9\,HO$
et $NaO,SO^3 + 4(LiOSO^3) + 5\,HO$.

Analyses (Rammelsberg).	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
Na	18,35	18,19	16,37	17,14	6,85	6,80
Li	1,87	1,75	2,49	2,40	8,33	7,80
S	17,02	16,81	17,08	17,49	23,81	23,84
O	34,04	»	34,16	»	47,61	»
HO	28,72	29,66	29,90	28,04	13,40	14,56
	$3(NaO,SO^3) + LiO,SO^3 + 12\,HO$		$2(NaO,SO^3) + LiO,SO^3 + 9\,HO$		$NaO,SO^3 + 4(LiO,SO^3) + 5\,HO$	

Troost, en répétant les mêmes expériences, n'a jamais reproduit aucun de ces composés.

D'après Scacchi (1) et Wyrouboff (2), on peut préparer un sel double $LiO,SO^3 + NaO,SO^3$, par évaporation du mélange des deux dissolutions. Ces savants en ont étudié les propriétés cristallographiques et optiques.

SULFATES DOUBLES DE LITHINE ET DE POTASSE

Lorsqu'on évapore un mélange à équivalents égaux des dissolutions des deux sulfates, il cristallise d'abord du sulfate de potasse, puis des cristaux rhomboédriques d'un sel double qui présente l'aspect de prismes hexagonaux terminés par des pyramides hexagonales, puis d'autres cristaux très petits, clinorhombiques.

Les premiers cristaux correspondant à la formule $LiO, SO^3 + 2\,(KO,SO^3)$; les autres ont à peu près la composition $4\,(LiO,SO^3) + KO,SO^3 + 5\,HO$.

Le sel double $LiO, SO^3 + 2\,(KO, SO^3)$ s'obtient fréquemment dans le traitement des lépidolithes par la méthode de Troost, lorsqu'on évapore le mélange des sulfates alcalins.

Rammelsberg et Wyrouboff ont également décrit un sel double dont la formule serait $LiO, SO^3 + KO,SO^5$.

Analyses.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).		Calculé.	Trouvé (Knobloch) (3).	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg)(4)
K	27,49	28,61	27,28	34,12	34,23	11,11	»
Li	4,92	4,53	4,98	3,05	2,95	7,09	»
S	22,57	22,26	22,55	20,97	20,75	22,73	22,91
O	45,02	»	»	41,86	»	45,45	»
HO	»	»	»	»	»	12,78	11,84
	$LiO,SO^3 + KO,SO^3$			$LiO,SO^3 + 2(KO,SO^3)$		$4(LiO,SO^3) + KO,SO^3 + 5\,HO$	

(1) *Accad. di Napoli*, t. III, 1868.
(2) *Bull. Soc. minéral.*, t. V, p. 35.
(3) *J. B.*, 1854, p. 324.
(4) *Ann. Phys. Chem.*, t. CXXVIII, p. 311.

SULFATE DOUBLE DE LITHINE ET D'AMMONIAQUE ($LiO,SO^3 + AzH^4O,SO^3$).

On prépare ce sel double en faisant évaporer lentement le mélange des deux sulfates à équivalents égaux. Il forme des cristaux plats orthorhombiques (Wyrouboff). Ce corps avait déjà été décrit par Arfwedson.

— Le sulfate de lithine ne forme pas d'alun avec le sulfate d'alumine, bien que quelques auteurs aient décrit un composé semblable. La confusion était due à des impuretés du sulfate de lithine, qui contenait un peu de potasse ou d'ammoniaque. En opérant sur des produits plus purs, on n'obtient jamais d'alun. C'est là un caractère important, qui éloigne le lithium du groupe des métaux alcalins.

Le sulfate de lithine ne forme pas non plus, d'après Rammelsberg et Scheihler, de sels doubles avec les sulfates de magnésie, de manganèse, de zinc, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre (1).

SULFATE DOUBLE DE LITHINE ET DE RUBIDIUM

Ce sel double a été isolé et étudié au point de vue cristallographique et optique par Scacchi et Wyrouboff.

SÉLÉNITE DE LITHINE

Le sel anhydre (LiO, SeO^2) fond au-dessous du rouge en donnant un liquide jaune qui se solidifie par refroidissement en une masse cristalline, translucide, composée de grandes lamelles nacrées. Il devient humide à l'air (Berzelius) (2).

Il forme avec l'eau un hydrate LiO,SeO^2,HO, qui cristallise en aiguilles soyeuses difficilement solubles, qui perdent 1/2 équivalent d'eau à 100 degrés.

Il existe aussi deux sélénites acides hydratés :

$LiO,(SeO^2)^2,HO$, qui cristallise de sa dissolution sirupeuse en prismes qui ont l'aspect de ceux de l'aragonite ; ils fondent et deviennent anhydres à 100 degrés.

$LiO,(SeO^2)^2,HO + (SeO^2, HO)^2$, qui forme des prismes allongés, inaltérables à l'air ; il fond vers 100°, en perdant de l'eau.

Ces trois derniers composés ont été décrits par Nilson (3).

SÉLÉNIATE DE LITHINE (LiO,SeO^3,HO).

Ce sel s'obtient comme le sulfate ; il cristallise en petites tables clinorhombi-

(1) Scheibler, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXVII, p. 485.
(2) *Traité de chimie*, 1831, t. III, p. 493.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 253.

ques incolores, qui ont l'aspect du mica. Sa densité est 2,439. Il est inaltérable à l'air ; facilement soluble dans l'eau.

D'après Petterson (1), il est isomorphe avec le sulfate de lithine hydraté.

TELLURITE NEUTRE DE LITHINE (LiO,TeO^2).

Il s'obtient en fondant ensemble l'acide tellureux et le carbonate de lithine à équivalents égaux, et cristallise par refroidissement lent de la masse fondue. Lorsqu'on le refroidit brusquement, il se boursoufle au moment de la solidification. Il est soluble dans l'eau ; la dissolution, exposée dans une cloche à dessiccation, ne donne qu'une matière blanche présentant à peine quelques traces de cristallisation.

TELLURITE ACIDE DE LITHINE ($LiO,2TeO^2$).

Ce sel se prépare comme le précédent, en doublant la dose d'acide tellureux employé. Il est très fusible, et cristallise par refroidissement. L'eau froide le décompose, tandis que l'eau chaude le dissout sans altération. La dissolution refroidie laisse déposer des grains cristallins de quadritellurite $LiO,4TeO^2$.

On a décrit aussi un sulfotellurite de lithium $3\,LiS,TeS^2$, jaune, incristallisable.

TELLURATES DE LITHINE

Berzelius a décrit un tellurate, un bitellurate et un quadritellurate. Leurs dissolutions donnent par évaporation des masses gommeuses. Le quadritellurate, desséché à 100 degrés, est une poudre blanche hydratée, insoluble dans l'eau ; si on la chauffe plus fortement, elle perd de l'eau en devenant jaune.

HYPOCHLORITE DE LITHINE

L'hydrate de lithine LiO,HO, soumis à l'action du chlore gazeux, donne un corps analogue au chlorure de chaux, contenant de l'hypochlorite de lithine. L'acide carbonique décompose à la longue ce corps en dégageant du chlore (2).

AZOTITE DE LITHINE (LiO,AzO^3,HO).

Ce composé se prépare en précipitant une dissolution aqueuse de nitrite

(1) *Berichte*, 1876, p. 1678.
(2) Kraut, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCXIV, p. 354, et t. CCXXI, p. 108.

d'argent par le chlorure de lithium, et évaporant la liqueur filtrée. La masse cristalline qu'on obtient a une réaction faiblement alcaline ; elle se dissout facilement dans l'eau et l'alcool ; elle est déliquescente à l'air.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Lang) (1).
—	—	—
LiO..............	24,20	24,10
AzO^3.............	61,30	»
HO....	14,50	14,65

AZOTATE DE LITHINE

On obtient ce sel en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide azotique. Les dissolutions évaporées lentement laissent déposer le sel solide, qui ne présente pas toujours les mêmes caractères ni la même composition. Déjà Arfwedson et Kremers avaient remarqué qu'il se formait tantôt des rhomboèdres, tantôt des aiguilles. Troost a montré que l'évaporation lente des dissolutions à $+15^0$ environ donne de gros cristaux rhomboédriques formés de nitrate anhydre, tandis que si l'on opère au-dessous de $+10^o$, on obtient toujours des aiguilles prismatiques qui ont pour formule $LiO,AzO^5 + 5HO$. Nous retrouvons ici une propriété déjà signalée pour le chlorure de lithium.

Azotate de lithine anhydre, LiO,AzO^5. — Ce sel forme des rhomboèdres dont les angles des deux sommets sont toujours remplacés par des faces perpendiculaires à l'axe. En outre, ils montrent quelquefois les faces naissantes du prisme hexagonal.



Fig. 3.

Ces cristaux sont très déliquescents et extrêmement réfringents. Ils se laissent aussi facilement cliver que le spath d'Islande. L'angle du rhomboèdre est de 105° 40′, très voisin de l'angle du rhomboèdre de l'azotate de soude, 106° 33′, ces deux sels peuvent donc être regardés comme sensiblement isomorphes. La densité du nitrate de lithine est de 2,442, d'après Troost (2). Il est très fusible, mais se décompose par la chaleur, d'abord assez rapidement, puis plus lentement, en donnant de la lithine anhydre ; il est impossible de la fondre sans

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXVI, p. 295.
(2) Kremers donne 2,334 à $+17^o$,5.

qu'il prenne une réaction alcaline. Cette décomposition est, comme on l'a dit plus haut, facilitée par la présence du cuivre. Il est très soluble dans l'eau ; d'après Kremers (2), 100 parties d'eau dissolvent à :

A 0°	20°	40°	70°	100°	110°
48,3	75,7	169,4	196,1	227,3	256,4 part. de se .

La dissolution saturée bout au-dessus de 200 degrés.

On obtient très facilement avec le nitrate de lithine des dissolutions sursaturées.

Ce sel se dissout dans l'alcool absolu comme le nitrate de soude. D'après Schultz (2), 1 partie d'azotate de lithine se dissout dans 200 parties d'acide azotique monohydraté.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
—	—	—
LiO..............	21,74	21,67
AzO^5.............	78,26	»

Azotate de lithine hydraté, $LiO,AzO^5,5HO$. — Les aiguilles prismatiques qui forment ce composé sont extrêmement déliquescentes.

Donnée thermique. — D'après Thomsen (3), la chaleur de dissolution de l'azotate de lithine anhydre est $+ 0^{Cal.},3$.

Sa chaleur de formation a l'état solide, à partir des éléments pris dans leur état actuel, est de $+ 111^{Cal.},62$.

HYPOPHOSPHITE DE LITHINE ($LiO, PhO, H^2O^2,2HO$).

Ce sel a été préparé par Rammelsberg (4) par double décomposition avec l'hypophosphite de baryte et le sulfate de lithine. La dissolution filtrée laisse déposer après une forte concentration de très petits cristaux très déliquescents, transparents, clinorhombiques. Dans l'air sec, ils perdent le tiers de leur eau de cristallisation, qu'ils abandonnent complètement à 200° ; en chauffant davantage, il se dégage de l'hydrogène, et l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Le résidu de la calcination est coloré en rouge, et ne devient blanc que lorsqu'on porte la température au rouge vif ; à ce moment, il est formé de 76,3 parties pour 100 de sel cristallisé (la théorie indique 75,6 parties). C'est un mélange de 4 équivalents de pyrophosphate et de 1 de métaphosphate, la réaction répondant à l'équation suivante :

$$9\,(LiO,PhO,H^2O^2) = 4\,H + 4\,PhH^3 + 4\,(2\,LiO,PhO^5) + LiO,PhO^5 + 2\,HO.$$

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. XCIX, p. 47.
(2) *J. B.*, 1869, p. 229.
(3) *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., t. XXI, p. 448.
(4) *Berichte*, 1872, p. 494.

En évaporant et calcinant au rouge avec de l'acide azotique, on transforme tout l'hypophosphite en métaphosphate : le résidu est alors formé de 92 parties pour 100 de sel cristallisé (Rammelsberg) (1) ; la théorie indique 95,5.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
—	—	—
LiO..............	16,66	15,09
PhO.............	43,33	42,89
HO (hydratation)...	20,00	21,50

HYPOPHOSPHATE DE LITHINE

D'après Salzer (2), une dissolution d'acide hypophosphorique donne, avec le carbonate de lithine dissous, un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide.

PHOSPHATE NEUTRE DE LITHINE ($3 LiO,PhO^5$).

Gmelin avait remarqué que l'acide phosphorique ne précipite pas le sulfate de lithine, mais qu'un précipité se forme dans la liqueur dès qu'on sature l'acide libre par l'ammoniaque, ou, ce qui est la même chose, lorsqu'on substitue le phosphate d'ammoniaque à l'acide phosphorique.

Un précipité analogue, étudié depuis par Rammeslberg, s'obtient en ajoutant de l'acide phosphorique à du carbonate de lithine dissous ou en suspension dans l'eau, mais il n'apparaît que lorsqu'en élevant la température on élimine l'acide carbonique.

D'autre part, Berzelius a constaté que le mélange de deux dissolutions d'acide phosphorique et d'acétate de lithine donne, au bout de quelque temps, un précipité de phosphate auquel il attribue la formule $2 LiO,PhO^5$ (3).

On peut encore, d'après Rammelsberg, obtenir un précipité de phosphate en mélangeant le chlorure ou l'acétate de lithine avec de l'acide phosphorique, et neutralisant avec de l'ammoniaque caustique.

D'après les recherches de Rammelsberg, tous ces procédés, sauf le dernier, donnent un phosphate de lithine qui répond à la formule $3 LiO,PhO^5$, et qui contient en plus une quantité d'eau variable (de 3,23 à 7,45 pour 100); la théorie indique 7,19 pour 100 pour 1 équivalent d'eau. La moitié de l'eau serait éliminée à 200 degrés.

Avec l'acétate de lithine acide et l'acide phosphorique, après addition d'ammoniaque, il obtint, *une seule fois*, un phosphate cristallisé, plus hydraté, dont la composition était $5 LiO,2 PhO^5,3 HO$, et après dessiccation $5LiO,2PhO^5$; (trouvé 33,42 de LiO — 65,51 de PhO^5, au lieu de 34,40 et 65,44).

(1) *Berl. Acad. Ber.*, 1872, p. 416.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXIV, p. 28,
(3) *Traité de chimie*, 1831, t. III, p. 490.

Le même savant put préparer plus tard un sel du même genre auquel il attribue la formule $5LiO,2PhO^5,1/2HO$, en mélangeant une dissolution froide de métaphosphate LiO,PhO^5 à du carbonate de soude ; mais ce produit contenait de l'acide carbonique et de la soude : il ne paraît donc pas présenter des garanties de pureté suffisantes pour qu'on en tienne compte.

Mayer(1) a repris ces expériences, qui ne présentaient pas assez de netteté. Il ne put parvenir à préparer le phosphate $2LiO,PhO^5$, ni le composé $5LiO,2PhO^5$ plus ou moins hydraté. Même en se plaçant exactement dans les conditions indiquées par les auteurs précédemment cités, il n'obtint que du phosphate tribasique $3LiO,PhO^5$, anhydre, ou souillé simplement d'un peu d'eau retenue mécaniquement. En publiant ces résultats, Mayer indiquait le procédé le plus commode pour préparer le phosphate de lithine $3LiO,PhO^5$, et faisait connaître ses principaux caractères.

Pour l'obtenir, on mélange les dissolutions de sulfate de lithine et de phosphate de soude ordinaire, et l'on fait bouillir la liqueur après y avoir ajouté une certaine quantité de soude caustique. Cette addition est nécessaire pour que la réaction soit alcaline ; sans elle, elle serait nécessairement acide, comme l'indique l'équation

$$3(LiO,SO^3) + 2NaO,HO,PhO^5 = 3LiO,PhO^5 + 2(NaO,SO^3) + SO^3,HO,$$

et cette acidité permettrait au phosphate de lithine de rester dissous.

Le mélange est ensuite abandonné à un refroidissement lent ; au bout de douze heures environ, on recueille la poudre blanche cristalline qui s'est précipitée. Cette poudre est blanche, lourde, cristalline au microscope, et sa composition est $3LiO,PhO^5,HO$. Une dessiccation au-dessus de 100 degrés lui fait perdre son eau.

Le phosphate de lithine anhydre se dissout dans 2539 parties d'eau pure, dans 3920 parties d'eau ammoniacale ; il se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau contenant des sels ammoniacaux, avec lesquels il forme un sel double soluble, dans l'eau chargée d'acide carbonique ou dans les acides étendus, surtout les acides chlorhydrique et azotique. De là la nécessité d'ajouter au mélange des deux dissolutions primitives de la soude caustique pour neutraliser l'acide libre formé, qui empêcherait la précipitation. On ne pourrait pas remplacer la soude (ou la potasse) par l'ammoniaque, mais on peut, après avoir saturé par la soude, ajouter un peu d'ammoniaque libre, qui au contraire diminue la solubilité. On ne peut pas non plus remplacer la soude caustique par le carbonate de soude, parce qu'il pourrait se former un peu de carbonate de lithine que les lavages ne pourraient plus séparer du phosphate.

La solubilité du phosphate de lithine dans l'eau chargée d'acide carbonique explique pourquoi l'addition d'acide phosphorique à du carbonate de lithine ne donne pas de précipité, tandis qu'en chauffant, le composé se dépose : ce fait avait été remarqué par Gmelin et Rammelsberg. Troost a tiré parti de cette solubilité du phosphate de lithine dans l'eau chargée d'acide carbonique, pour

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XCVIII, p. 193.

obtenir ce sel en cristaux par une évaporation lente d'une semblable dissolution.

	Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).	Trouvé (Mayer).
Phosphate hydraté.	LiO	36,03	35,00	35,11
	PhO^5	56,78	57,72	57,05
	HO	7,19	7,28	7,42

	Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).	Trouvé (Mayer).	Trouvé (Fresenius) (1).
Phosphate anhydre.	LiO	38,82	36,88	37,67	37,97
	PhO^5	61,18	63,12	61,98	62,13

MÉTAPHOSPHATE DE LITHINE ($LiO,PhO^5,2HO$).

Rammelsberg a décrit un composé de cette formule qu'il obtient en dissolvant le phosphate $3LiO,PhO^5$ dans l'acide azotique, chassant l'acide libre à une douce chaleur, dissolvant le résidu dans l'eau, et laissant évaporer la liqueur dans l'air sec. Il se dépose de petits cristaux mamelonnés, transparents, déliquescents. Ils ne perdent pas d'eau à 100 degrés, fondent à une température supérieure, et donnent par refroidissement un verre limpide.

Mayer n'a pu reproduire ce composé, dont beaucoup d'auteurs ont contesté l'existence.

Merling (2) le prépare en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide phosphorique (2 équivalents de carbonate pour 3 d'acide) et évaporant. Dès que la température atteint 130 degrés, il se sépare un sel cristallisé, mélange d'orthophosphate et de pyrophosphate, qui disparaît de nouveau si l'on continue à chauffer. Peu à peu la masse fondue se transforme en une bouillie de cristaux. On laisse refroidir et l'on épuise à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui laisse le métaphosphate insoluble. Il forme des tables microscopiques. Il est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide acétique, très soluble dans les acides sulfurique, phosphorique, chlorhydrique et azotique. Il fond au rouge naissant. Sa densité est 2,461.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).	
LiO	14,42	13,16	14,03
PhO^5	68,27	64,94	68,78
HO	17,31	17,52	20,07

(1) *J. B.*, 1861, p. 842.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 687.

PYROPHOSPHATE DE LITHINE ($2LiO,PhO^5,2HO$).

Kraut, Nahusen et Cuno (1) ont obtenu ce composé en précipitant le pyrophosphate de potasse par le chlorure de lithium ; mais il était mélangé à du pyrophosphate de potasse.

Merling (*loc. cit.*) le prépare en dissolvant dans l'acide acétique un pyrophosphate double de soude $5LiO^5,NaO,3PhO^5$ et de lithine décrit par les auteurs précédents, et précipitant la dissolution par l'alcool. Le précipité, très volumineux, est lavé à l'alcool et desséché. Il retient 2 équivalents d'eau ; il en perd un à 100 degrés et l'autre au rouge.

D'après le même auteur, ce corps s'obtient aussi, mélangé de phosphate $3LiO,PhO^5$, en évaporant la dissolution du carbonate de lithine dans l'acide phosphorique, comme on l'a vu plus haut.

Rammelsberg (2) a décrit récemment une combinaison de phosphate de lithine tribasique et de pyrophosphate, dont la formule serait $3LiO,PhO^5 + 2(2LiO,HO,PhO^5)$, avec 2 ou 4 équivalents d'eau. Ce sel double, qui se produirait dans l'évaporation des eaux mères de la préparation du phosphate tribasique, est peut-être identique au précipité qui se forme, d'après Merling, lorsqu'on évapore la dissolution du carbonate de lithium dans l'acide phosphorique (préparation du métaphosphate) et que cet auteur considère comme un mélange de phosphate tribasique et de pyrophosphate.

PHOSPHATE ACIDE DE LITHINE ($LiO,2PhO^5,5HO$).

En évaporant à consistance sirupeuse dans l'air sec une dissolution de métaphosphate avec de l'acide phosphorique, il se dépose de gros cristaux transparents et déliquescents, dont la formule serait $LiO,2PhO^5,5HO + Aq.$ (Rammelsberg, *loc. cit.*).

PHOSPHATE DOUBLE DE LITHINE ET D'AMMONIAQUE.

D'après Berzelius, lorsqu'on ajoute une dissolution de phosphate d'ammoniaque à un sel de lithine en dissolution, étendue et qu'on évapore lentement, il se précipite de petits cristaux transparents, qui fondent au chalumeau en dégageant de l'ammoniaque. Troost indique aussi la formation d'une combinaison analogue.

Mayer et Rammelsberg n'ont pu reproduire ce composé, dont l'existence demanderait, pour être établie définitivement, de nouvelles vérifications.

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXXXII, p. 165.
(2) *Berichte*, 1882, p. 2230.

PHOSPHATES DE LITHINE ET DE SOUDE.

Berzelius (1) a décrit sous ce nom un phosphate qu'il obtenait en ajoutant à un sel de lithine de l'acide phosphorique, puis du carbonate de soude, ou simplement du phosphate de soude; en évaporant, le liquide se trouble; on dessèche complètement la masse et l'on traite par l'eau froide.

La majeure partie du composé ne paraît se former que pendant la dessiccation. Le résidu insoluble dans les eaux mères, qui sont riches en phosphate de soude, est une poudre blanche, dont la formule serait LiO,NaO,PhO^5; elle est presque complètement insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau chaude.

L'existence de ce corps était intéressante, parce qu'il eût permis de doser facilement la lithine, ou du moins de la reconnaître qualitativement dans les liqueurs étendues.

Rammelsberg (2) répéta ces expériences, et obtint des résultats analogues, sauf que ses produits renfermaient des proportions variables de soude et de lithine. On pensait alors que ces deux alcalis pouvaient se remplacer dans leurs combinaisons, et l'on voyait là une preuve d'isomorphisme. Cependant les analyses de Rammelsberg montraient qu'on était en présence d'un phosphate tribasique $3\,LiO,PhO^5$ plus ou moins complètement remplacé par $3\,NaO,PhO^5$, et non plus d'un pyrophosphate. En outre, ce savant avait quelquefois rencontré dans ces combinaisons de l'eau et de l'acide carbonique.

D'après Liebig, ces produits, même après de nombreux lavages, font toujours effervescence avec les acides, ce qui paraît indiquer que la présence de la soude est due à du carbonate de soude retenu par le phosphate de lithine. Mayer a constaté que par des lavages prolongés on leur enlevait toujours un peu de carbonate de soude, et qu'ils n'étaient nullement homogènes.

Fresenius (*loc. cit.*), en opérant très exactement d'après les anciennes données de Rammelsberg, obtint constamment du phosphate de lithine tribasique exempt de soude.

En présence de ces faits, Rammelsberg maintint ses premiers résultats, qui paraissent avoir été confirmés en partie par les recherches récentes de Kraut, Nahnsen et Cuno (*loc. cit.*). Ces savants ont employé le pyrophosphate de soude et le chlorure de lithium. Si ce dernier sel est en excès, il se forme déjà à froid un pyrophosphate double insoluble; avec des proportions différentes, le précipité ne se produit que lorsqu'on chauffe, et d'autant plus lentement, que le pyrophosphate de soude est en plus grande quantité. Tous ces précipités sont des poudres cristallines blanches; leur composition varie avec les proportions des deux sels :

Avec $LiCl$ et $4(Na^2O^2,PhO^5)$	on obtient	$4\,LiO,6\,NaO,5\,PhO^5$
$LiCl$ et $2(Na^2O^2,PhO^5)$	—	$2\,LiO,2\,NaO,2\,PhO^5$
$LiCl$ et Na^2O^2,PhO^5	—	$3\,LiO,\ NaO,2\,PhO^5$
$5\,LiCl$ et $2(Na^2O^2,PhO^5)$	—	$5\,LiO,\ NaO,3\,PhO^5$

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. IV, p. 245.
(2) *Ibid.*, t. LXVI, p. 86.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).	(Rammelsberg).			
NaO....	26,49	23,55	7,84	28,38	14,89	20,36
LiO.......	12,82	16,15	32,15	21,89	26,89	23,25
PhO^5.....	60,69	60,30	58,67	52,58	55,72	54,39

PYROPHOSPHATE DOUBLE DE LITHINE ET DE POTASSE

En opérant comme il vient d'être indiqué, mais avec le pyrophosphate de potasse, Kraut, Nahnsen, et Cuno, ont obtenu un composé de la formule $3 LiO, KO, 2 PhO^5$; les proportions convenables sont 1 équivalent de chlorure de lithium et 2 de pyrophosphate de potasse.

CHLORATE DE LITHINE (LiO, ClO^5, HO).

Ce sel a été obtenu par Wachter (1) par double décomposition du chlorate de baryte et du sulfate de lithine. Les cristaux sont très déliquescents, et paraissent appartenir au système cubique (octaèdres ou tétraèdres). Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool ; fondent à 50° dans leur eau de cristallisation, et vers 100° se décomposent en donnant de l'eau, de l'oxygène et un peu de chlore; le résidu de la calcination est formé d'un mélange de chlorure et d'oxyde.

PERCHLORATE DE LITHINE ($LiO, ClO^7, 6 HO$).

Serullas (2) prépare ce composé en saturant l'acide perchlorique avec du carbonate de lithine. Il se présente en petites aiguilles indéterminables, déliquescentes, solubles dans l'alcool. Ce dernier caractère permet de séparer la lithine de la potasse, dont le perchlorate est soluble dans l'alcool.

Wyrouboff (3) en a repris récemment l'étude. D'après ses déterminations, ce sel cristallise dans le système hexagonal. Sa densité est 1,841.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Wyrouboff)
LiO	9,34	9,05

BROMATE DE LITHINE

Rammelsberg (4) l'obtient en saturant l'acide bromique par du carbonate de lithine. L'évaporation de la dissolution donne une masse sirupeuse qui ne cris-

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXX, p. 321.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 3 sér., t. XLVI, p. 297.
(3) *Bull. Soc. minéral.*, t. VI, p. 62.
(4) *Ann. Phys. Chem.*, t. LV, p. 63.

tallise que dans le vide sec ; les aiguilles qui se forment s'effleurissent lorsqu'on les abandonne dans le vide ou dans une atmosphère sèche ; à l'air humide, elles sont déliquescentes.

IODATE DE LITHINE (LiO,IO^5 ou LiO,IO^5,HO).

Le sel anhydre se prépare, d'après Rammelsberg (1), en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide iodique. Il forme des croûtes cristallines solubles dans 2 parties d'eau froide, beaucoup moins d'eau chaude, insolubles dans l'alcool. Chauffé, il commence par fondre, puis il perd de l'iode et de l'oxygène, en laissant pour résidu un mélange d'iodure de lithium et de lithine.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
—	—	—
LiO	8,25	7,98
IO^5	91,75	92,02

Ditte (2), en saturant exactement l'acide iodique par de la lithine, a obtenu par une évaporation lente vers 60° des aiguilles nacrées plates, qui perdent, au-dessous de 180°, leur eau de cristallisation sans se décomposer. Ces cristaux entrent en déliquescence à l'eau, et se dissolvent très facilement dans l'eau.

Analyse.	Calculé	Trouvé (Ditte).
—	—	—
LiO	7,86	7,86
IO^5	87,43	87,30
HO	4,71	4,85

HYPERIODATES DE LITHINE

On a décrit trois hyperiodates de lithine.

Si l'on sature complètement l'acide periodique avec du carbonate de lithine, et qu'on évapore la dissolution acide, il se forme un sel blanc qui donne habituellement des croûtes cristallines dont la composition répond a la formule $2LiO,IO^7,3HO$. Il ne perd pas d'eau à 100° ; à 200° il perd 9,28 pour 100 d'eau ; à 275°, il se dégage aussi de l'oxygène. A une température plus élevée (rouge naissant), un peu d'iode est éliminé et il reste de l'orthohyperiodate

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. LXVI, p. 83.

(2) *Recherches sur l'acide iodique*. Thèse, Paris, 1870, p. 60.

5 LiO,IO⁷. — Langlois (1) avait déjà observé des faits analogues.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg) (2).	
LiO...........	12,49	11,53	13,11
IO^7...........	76,25	76,57	75,22
HO...........	11,25	»	»

Orthohyperiodate de lithine ($5LiO,IO^7$). — Préparé comme on vient de l'indiquer, il est souillé d'un peu d'iodure de lithium. Il se dissout dans l'acide azotique, et cette dissolution donne avec l'azotate d'argent un précipité $5AgO,IO^5$. D'après Rammelsberg (3), ce corps pourrait être un mélange d'iodure de lithium avec 4 équivalents de peroxyde, LiO^3.

Métahyperiodate de lithine (LiO,IO^7). — Ce composé s'obtient en dissolvant le corps $2LiO,IO^7,3HO$ dans l'acide periodique aqueux, et évaporant ; il forme des cristaux transparents, à réaction acide, difficilement solubles dans l'eau. Il est isomorphe avec les sels d'argent, d'ammoniaque et de soude correspondants.

D'après Ihre (4), lorsqu'on ajoute à un mélange d'azotate de lithine et de métahyperiodate de soude de l'ammoniaque, il se précipite des cristaux qui paraissent clinorhombiques, formés de métahyperiodate double de lithine et d'ammoniaque; ils perdent à 100° de l'eau et un peu d'ammoniaque.

SILICATES DE LITHINE

Yorke a préparé un silicate de lithine en fondant le carbonate avec de la silice; il est décomposé par l'eau.

Hautefeuille et Margottet (5) ont pu isoler trois silicates de lithine correspondant aux formules:

$$SiO^2,2LiO, \quad SiO^2,LiO, \quad 5\,SiO^2,LiO.$$

On peut les obtenir en cristaux mesurables en les dissolvant dans le chlorure de lithium fondu.

$SiO^2,2LiO$. — Prismes orthorhombiques de 119 degrés environ, se présentant sous la forme de prismes pseudo-hexagonaux, transparents, incolores. Ils sont altérés peu à peu par l'eau chaude ; peu fusibles, attaquables par les acides.

SiO^2,LiO. — Longs prismes aplatis à 6 pans, dérivés d'un prisme orthorhombique de 120° 30'.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. XXXIV, p. 264.
(2) *Ann. Phys. Chem.*, t. CXXXIV, p. 287.
(3) *Ibid.*, t. CXXXVII, p. 313.
(4) *Dict. Gmelin*, 1875, p. 251.
(5) *Comptes rendus*, t. XCIII p. 686.

$5SiO^2,LiO$. — Lames minces ressemblant aux lamelles de mica.

SILICATES DOUBLES DE LITHINE ET D'ALUMINE

Hautefeuille (1) est parvenu récemment à produire deux silicates doubles d'alumine et de lithine, dont la composition se rapproche beaucoup de celle de quelques triphanes ou pétalites. Le procédé employé par ce savant consiste à chauffer des mélanges de silice et d'alumine avec du vanadate de lithine.

Triphane (?), $5SiO^2,Al^2O^3,LiO$. — On chauffe 5 équiv. de silice et 1 équiv. d'alumine avec un excès de vanadate de lithine à une température un peu supérieure à celle de la fusion de ce sel. On obtient ainsi des cristaux très durs, inattaquables par les acides. Ce sont des octaèdres à base carrée dont la densité est 2,40 à 12°. Les caractères de ce corps le font rapprocher de l'oligoclase.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
$5SiO^2$	69,12	69,03
Al^2O^3	23,96	23,74
LiO	6,92	6,08

Pétalite (?), $6SiO^2,Al^2O^3,LiO$. — On opère de la même manière en prenant les rapports de 6 équiv. de silice pour 1 équiv. d'alumine. Le vanadate de lithine peut être remplacé par le tungstate. Ce corps ressemble à l'orthose. Il cristallise en octaèdres à base carrée dont la densité est 2,41 à 11°.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
$6SiO^2$	72,30	72,60
Al^2O^3	21,60	22,00
LiO	6,10	5,40

SULFOCARBONATE DE LITHINE (LiS,CS^2).

Ce composé se prépare comme le sel correspondant du potassium. Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Lorsqu'on évapore à siccité sa dissolution, qui est colorée en jaune orangé, on obtient une masse solide qui est déliquescente à l'air humide (Berzelius) (2).

SULFOARSÉNIATE DE LITHINE [$(LiS)^2,AsS^5$].

Ce sel ne cristallise pas, mais se dessèche en une masse jaune, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau (Berzelius, *loc. cit.*).

(1) *Comptes rendus*, t. XC, p. 541
(2) *Traité de chimie*, 1831, t. III, p. 494.

SULFOARSÉNIATE DE LITHINE [$(LiS)^3,AsS^5$].

Ce composé est soluble dans l'eau et l'alcool. La dissolution alcoolique abandonne par évaporation de grandes paillettes cristallines, brillantes et incolores. La dissolution aqueuse, refroidie rapidement, donne des prismes allongés, et par évaporation lente des prismes aplatis (Berzelius, *loc. cit*).

SULFOARSÉNITE DE LITHINE [$(LiS)^3,AsS^3$].

Ce corps est tout à fait analogue au sulfarsénite de potasse. Berzelius (*loc. cit.*) a aussi décrit un bisulfarsénite et un sulfarséniate plus acide, analogues aux sels de soude correspondants, ainsi qu'un sulfotellurate et deux sulfomolybdates.

PLATONITRITE DE LITHIUM. ($LiPt,2AzO^4,3HO$).

Grands prismes brillants, peu déliquescents, devenant anhydres à 100° (1).

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Nilson).
Li.........	3,11	3,18
Pt.........	44,00	43,61
HO........	12,00	12,45

OUTREMER DE LITHIUM

En chauffant l'outremer d'argent jaune avec un excès de chlorure de lithium au rouge sombre, on obtient une masse violette qui, après des lavages à l'eau et à l'ammoniaque, fournit une matière colorante d'un bleu violet, qui présente les caractères ordinaires des outremers. En répétant plusieurs fois l'opération, on peut éliminer complètement l'argent, et le remplacer par une quantité équivalente de lithium (2).

— On a décrit beaucoup d'autres sels de lithine, dont la plupart sont analogues aux composés correspondants formés par la soude. Nous nous bornerons à citer les principaux :

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 243.
(2) Hermann, *Berichte*, 1877, p. 1345.

Tungstoborate (1).
Bromoplatinocyanure (2).
Vanadate (3).
Arséniates neutre et acide (4).
Molybdate (4).
Platoiodonitrite (5).

auxquels il faudrait ajouter :

Le chromate neutre.
Bichromate.
Antimoniate.

et un certain nombre de sels organiques :

Acétate.
Oxalate neutre.
Bioxalate.
Oxalate double de lithine et de cuivre.
Tartrate neutre.
Bitartrate.
Tartrate double de lithine et de potasse.
Tartrate double de lithine et de soude.
Émétique de lithine.
Succinate.
Picrate.
Malate.

L'histoire de ces derniers composés trouvera sa place dans une autre partie de cet ouvrage.

ANALYSE

On étudiera successivement les caractères qualitatifs des sels de lithine, leur séparation analytique, et les procédés de dosage.

CARACTÈRES QUALITATIFS.

Les sels de lithine ont beaucoup de propriétés communes avec ceux des autres alcalis ; on insistera particulièrement sur les caractères qui permettent de les distinguer de ces derniers. Ils sont en général plus fusibles, et plus facilement décomposables par la chaleur ; plusieurs sont très déliquescents, et ne

(1) D. Klein, *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXVIII, p. 418.
(2) Holst, *Berichte*, 1875, p. 125.
(3) Norblad, *Berichte*, 1875, p. 127, et Rammelsberg, *Berichte*, 1883, p. 1676.
(4) Rammelsberg. *J. B.*, 1868, p. 165.
(5) Nilson, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 360.

peuvent être obtenus cristallisés qu'après une longue évaporation dans le vide sec. Il sont aussi généralement plus solubles que les sels de potasse : ainsi les acides sulfurique, chlorique, oxalique, perchlorique et tartrique, le bichlorure de platine et le sulfate d'alumine, ne précipitent pas les sels de lithine même en dissolution concentrée. Ces caractères font rapprocher la lithine de la soude, et l'éloignent de la potasse ; mais d'autres les séparent à la fois de ces deux bases : les carbonates de potasse et de soude donnent un précipité abondant, soluble dans les dissolutions contenant des sels ammoniacaux (pour cette raison la précipitation par le carbonate d'ammoniaque est incomplète). Le carbonate de lithine est très peu soluble dans l'eau, et plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, comme il arrive pour les carbonates alcalino-terreux, et contrairement à ce qui se produit pour les bases alcalines ; de même il ne paraît pas exister de bicarbonate.

Le phosphate de soude donne dans les dissolutions rendues alcalines par la soude ou la potasse un précipité de phosphate de lithine soluble dans les acides et les sels ammoniacaux. Ce caractère rapproche encore le lithium des métaux alcalino-terreux.

Les sels de lithine précipitent par l'acide picrique.

Le chlorure et l'azotate sont déliquescents, solubles dans l'alcool absolu et dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther ; ils sont complètement volatils dans la flamme d'un bec Bunsen, à laquelle ils communiquent, comme tous les autres sels de lithine, une coloration rouge tout à fait caractéristique, qui permet de reconnaître le lithium très rapidement et avec certitude.

La teinte rouge pourpre communiquée à la flamme par la présence d'un sel de lithine ne pourrait être confondue qu'avec celle que donnent les sels de strontiane dans les mêmes conditions.

En 1831, Talbot (1) avait remarqué que cette flamme examinée, à travers un prisme, ne donnait qu'une série de bandes rouges, tandis que la flamme de la strontiane donnait des bandes rouges, des bandes orangées et des bandes jaunes. Depuis, l'examen de cette coloration au spectroscope a permis de faire cette distinction très facilement ; mais, sans avoir recours à cet instrument, on peut reconnaître dans la plupart des cas la flamme de la lithine, qui est rouge carmin, de la couleur rouge extrême du spectre, tandis que celle de la strontiane est rouge orangé.

Chapman (2) a recommandé, pour faire cette distinction avec plus de certitude, de mélanger le chlorure avec du chlorure de baryum ; dans ces conditions, le chlorure de lithium donne la coloration rouge habituelle, tandis que le chlorure de strontium ne la fournit pas.

La présence de la potasse, au moins en petite quantité, ne modifie pas la coloration de la lithine, mais celle de la soude la masque complètement, même, d'après Pleischl (3), lorsqu'il n'y en a que 1/500ᵉ. Avec de plus petites quan-

(1) *Dingl. Pol. J.*, t. LII, p. 466.
(2) *Berichte*, 1848, p. 962.
(3) *Baumgärtner's Zeitschrift*, t. IV, p. 1.

tités de soude, la teinte devient rouge orangé. On peut néanmoins, d'après Chapman (1), reconnaître la lithine en présence de la soude, en ajoutant préalablement un peu de chlorure de baryum; l'essai, porté dans la flamme sur le fil de platine, se sépare de lui-même d'après l'ordre de volatilité décroissante des sels : on observe tout d'abord la couleur jaune de la soude, puis la flamme verte du baryum, puis la teinte rouge du lithium qui est très persistante.

La flamme de la lithine paraît rouge violacé au travers d'un verre bleu, rouge carmin au travers d'un verre violet, et disparaît au travers d'un verre vert. Avec un prisme à indigo, elle n'est pas modifiée si l'épaisseur est faible; mais si on l'augmente, la coloration devient plus faible et disparaît pour une épaisseur qui laisse encore passer les rayons rouges du potassium.

L'examen au spectroscope de la flamme de la lithine permet de distinguer deux raies d'intensité très inégale: une rouge brillante, dont la longueur d'onde est exprimée en millionièmes de millimètre par 670,6 (2), et une orangée faible, 610,2 (2) En outre, lorsque la lumière est très vive, ou bien si l'on emploie comme source de chaleur le chalumeau ou un jet d'hydrogène, on aperçoit une trace d'une raie bleue, voisine de la raie bleue du strontium, située à 460,4 (2-3). Toutefois la seule raie du lithium qui soit tout à fait caractéristique dans la flamme du gaz est la raie rouge 670,6 ; elle permet d'en reconnaître des traces, même en présence d'un très grand excès d'autres métaux.

Lorsqu'on fait éclater l'étincelle électrique d'une bobine d'induction à la surface d'une dissolution de chlorure de lithium, et qu'on examine le trait de feu au spectroscope, les phénomènes sont modifiés : dans tous les cas, outre les deux raies principales 670,6 et 610,2, on aperçoit deux raies, l'une très faible, à 497,0, l'autre assez visible, à 460,4. De plus, lorsqu'on opère avec des dissolutions étendues, on remarque que la raie 670,6 est beaucoup plus visible que 610,2 (comme il arrive avec la flamme du bec Bunsen), tandis qu'avec des dissolutions concentrées, c'est au contraire la raie orangée qui est de beaucoup la plus forte (4); avec des dissolutions de concentration intermédiaire, on peut obtenir la même intensité pour les deux raies.

D'après Lecoq de Boisbaudran, lorsqu'on opère avec une solution très concentrée de chlorure de lithium, et une étincelle puissante, ou mieux encore lorsqu'on fait passer l'étincelle sur du carbonate de lithine fondu, on aperçoit une trace d'une raie étroite très faible à 413,0 (5).

(1) *Berichte*, 1850, p. 597.

(2) D'après Lecoq de Boisbaudran (*Spectres lumineux*, p. 55). — Thalen (*Ann. de chim phys.*, 4e sér., t. XVIII, p. 226) donne 670,52 — 610,2 et 460,27.

(3) Cette raie bleue a été observée pour la première fois dans une leçon de Tyndall (juin 1860), où ce savant projetait le spectre du chlorure de lithium par l'arc électrique. Frankland (*Phil Mag.*, 4e sér., t. XXII, p. 472) fit voir que cette raie était propre au lithium.

(4) L'aspect de ces deux spectres obtenus soit avec la flamme du bec Bunsen, soit avec l'étincelle d'induction et une dissolution concentrée de chlorure de lithium, est représenté sur la figure 4, tel qu'il apparaît au spectroscope, c'est-à-dire sur une échelle arbitraire (la raie du sodium occuperait la division 100) ; en outre, les raies sont reportées en haut de la figure sur une échelle de longueur d'onde (la raie du sodium occuperait la division 589,2).

(5) Schonn (*Ann. Phys. Chem.*, t. X, p. 145) a obtenu six lignes faibles dans la portion ultraviolette du spectre du lithium. — D'après Liveing et Dewar (*Phil. Trans.*, London, 1883, I, 187), on aperçoit dans cette même région les raies suivantes : 398,45 — 391,34 — 386,23 — 379,90 — 323,20 — 274,10 — 256,15 — 247,50 — 242,35 — 239,45 — 237,55 — 235,90.

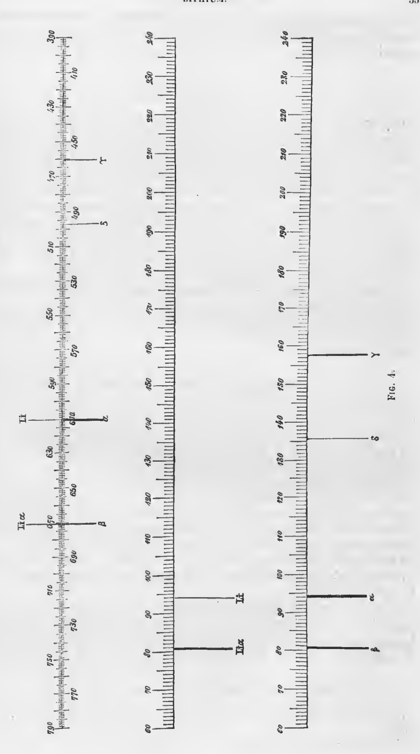


FIG. 4.

La réaction spectrale du lithium est la plus sensible après celle du sodium; d'après Bunsen, il suffit de 0 milligr. 000009 de chlorure de lithium pour qu'on aperçoive la raie rouge.

SÉPARATION

Pour séparer la lithine des oxydes métalliques proprement dits, on emploie les réactifs généraux de l'analyse par voie humide : hydrogène sulfuré, sulfhydrate d'ammoniaque. Mais, pour éliminer les oxydes alcalino-terreux, il est bon d'opérer successivement en utilisant les réactions suivantes : le sulfate et l'oxalate de lithine sont solubles dans l'eau, et peuvent être ainsi séparés des sels de baryte, de strontiane et de chaux; quant aux sels de magnésie, on les élimine par la chaux ou les alcalis fixes, ou bien en précipitant la magnésie à l'état d'oxalate (Claessen), ou en la séparant à l'état de carbonate double de magnésie et d'ammoniaque insoluble, tandis que le carbonate de lithine reste dissous dans le carbonate d'ammoniaque en excès (Schaffgotsch) (1).

La lithine peut, après ces traitements, se trouver encore mélangée avec de la potasse ou de la soude.

Pour achever la séparation, la marche à suivre est un peu différente, suivant que l'on a des mélanges de lithine et de potasse, de lithine et de soude, ou de lithine, soude et potasse.

A. *Lithine et potasse.* — La potasse est précipitée et peut être dosée complètement à l'état de chloroplatinate; la liqueur alcoolique filtrée est évaporée, le résidu calciné et repris par l'acide chlorhydrique étendu : cette dernière dissolution ne contient que du chlorure de lithium. Toutefois, d'après Jenzsch (2), on obtient toujours ainsi un poids de lithine trop faible, parce qu'un peu de cet alcali est retenu par le chloroplatinate de potasse, même après les lavages à l'alcool; il se forme peut-être un chloroplatinate double.

B. *Lithine et soude.* — Ce procédé est applicable également au cas précédent. On transforme le mélange soit en azotates séchés à 100 degrés, soit en chlorures fondus au rouge sombre; on le pulvérise, puis on le traite par un mélange d'alcool absolu et d'éther à volumes égaux, pendant au moins vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps. On filtre à l'abri de l'humidité, et on lave le résidu avec le liquide éthéré; le sel de lithine passe dans la liqueur, on l'évapore et l'on y dose la lithine, tandis que le résidu contient la potasse ou la soude (3).

Toutefois Bunsen et plus tard Diehl (4) ont observé que ce mode de séparation donnait toujours un faible excès de lithine, parce que l'azotate et surtout le chlorure de potassium ou de sodium ne sont pas tout à fait insolubles dans le mélange alcool éthéré. Aussi ce procédé n'est-il exact qu'à la condition de

(1) *Ann. Phys. Chem.*, t. CVI, p. 294.

(2) *Ibid.*, t. CIV, p. 102.

(3) Rammelsberg, *Ann. Phys. Chem.*, t. LXVI, p. 79. — Jenzsch, *Ann. Phys. Chem.*, t. CIV, p. 105.

(4) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXI, p. 97.

reprendre le résidu d'azotate ou chlorure de lithium impur qu'on a obtenu par une nouvelle portion de la liqueur éthérée ; le nouveau résidu, qui est toujours très faible, est réuni au premier.

C. *Lithine, soude et potasse.* — Lorsque la lithine n'est pas en trop petite quantité, on la dose directement à l'état de phosphate, comme il va être indiqué.

On peut, dans tous les cas, séparer la potasse par le chlorure de platine ; il reste la soude et la lithine : c'est le cas précédent. Toutefois, comme on l'a dit plus haut, ce procédé n'est pas très exact.

La méthode la plus précise consiste à traiter le mélange des trois sels par l'alcool éthéré, comme s'il n'y en avait que deux, en ayant soin de répéter une seconde fois l'opération.

Gintl (1) a fait connaître récemment un procédé applicable même au cas où les sels de potasse et de soude sont en grand excès. Le mélange étant à l'état de chlorures, on le chauffe pendant une heure avec quatre ou cinq fois son poids d'acide chlorhydrique concentré ; on filtre sur un tampon de verre, et l'on traite une ou deux fois le résidu de la même manière, jusqu'à ce que le liquide acide ne contienne plus de lithium. Ce métal est tout entier dans la dissolution ; comme celle-ci a pu entraîner des traces de chlorures de potassium ou de sodium, on l'évapore et l'on chauffe de nouveau le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui ne produit plus qu'un faible dépôt insoluble et une liqueur dans laquelle on peut doser le lithium, soit à l'état de sulfate, soit à l'état de phosphate.

On peut aussi avoir recours à la méthode indirecte proposée par Bunsen (2); toutefois, comme elle repose sur la précipitation de la potasse à l'état de chloroplatinate, elle donne le plus souvent pour la lithine des nombres trop faibles. Dans ces séparations, il faut toujours transformer préalablement les sels de lithine impurs en azotates ou en chlorures : lorsqu'on a à analyser des sulfates, la transformation ne peut se faire avec un sel de baryte ou de strontiane, parce que le précipité de sulfate de ces bases retiendrait de la lithine ; on y arrive plus sûrement avec les sels de plomb (Diehl et Smith).

Lorsque le sel de lithine est mélangé de sels ammoniacaux, on élimine ces derniers par la calcination, ou bien on les dose séparément.

PROCÉDÉS DE DOSAGE

La lithine, séparée des autres métaux, peut être dosée :

1° A l'état de sulfate anhydre, comme pour les autres alcalis. Cette méthode est très exacte ; comme il n'existe pas de bisulfate stable à cette température, il suffit de chauffer au rouge naissant.

2° A l'état de carbonate; mais il faut éviter de chauffer au-dessus de 200 degrés, ce sel perdant de l'acide carbonique bien au-dessous du rouge.

(1) *Dingl. Pol. J.*, t. CCXL, p. 83.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXII, p. 348.

3° A l'état de phosphate tribasique $3\,LiO,PhO^5$ (Mayer) (1). A cet effet, on mélange la dissolution avec un excès de phosphate de soude (exempt de phosphate alcalino-terreux), et assez de soude caustique pure pour que la liqueur soit alcaline, et l'on évapore à siccité. On reprend par l'eau, employée en quantité suffisante pour dissoudre les sels solubles, puis on verse un volume égal d'ammoniaque concentrée; on laisse digérer à chaud pendant douze heures et on lave à l'eau ammoniacale. Souvent les premières eaux de lavage entraînent un peu de phosphate de lithine ; on doit les évaporer de nouveau à siccité, et traiter le résidu de la même manière : on ajoute au premier ce second précipité, qui ne doit pas dépasser 1 à 1,5 pour 100 du poids total de phosphate recueilli. Ce phosphate est calciné au rouge. Mayer a retrouvé par cette méthode 99,61 pour 100 de la lithine employée; Fresenius (2), 99,84 — 99,89 — 100,41. Cette méthode est donc très exacte ; toutefois elle est un peu longue, mais elle est la seule praticable lorsque la séparation de la lithine d'avec les autres alcalis n'est pas assez complète pour qu'on puisse employer directement le dosage à l'état de sulfate.

Bien que Rammelsberg (3) ait critiqué à plusieurs reprises ce procédé de dosage et préfère opérer tout d'abord une séparation complète et peser ensuite la lithine à l'état de sulfate, on a recours très fréquemment à la pesée du phosphate, qui donne habituellement des résultats très concordants (Merling) (4).

Dans les cas où la lithine se trouve en très petite quantité, les procédés qui précèdent deviennent d'une grande complication, la séparation d'un grand excès de potasse et de soude étant toujours longue et délicate. De plus, il est des cas où il importe moins d'avoir un dosage très exact qu'une idée approchée de la richesse en lithium d'un produit naturel ; c'est le cas qui se présente le plus souvent pour les roches et les eaux minérales. Dans ce but, on peut avoir recours à un procédé plus rapide, qui peut donner d'utiles indications ; il est d'ailleurs intéressant par lui-même, à cause du principe sur lequel il repose.

En 1873, Champion, Pellet et Grenier (5), indiquaient incidemment que la lithine pouvait être dosée, comme la soude, par la comparaison faite au spectroscope de l'intensité de la raie rouge caractéristique avec celle produite par des dissolutions de richesse connue. Truchot (6) a su donner à ce procédé une assez grande précision; il y a eu recours pour doser la lithine contenue dans un grand nombre d'eaux minérales d'Auvergne et dans le sol de la Limagne.

La lithine étant à l'état de chlorure et dissoute dans un volume de liqueur connue, on prépare des solutions types contenant 5, 10, 15 milligrammes de chlorure de lithium par litre ; puis on porte dans la flamme d'un bec Bunsen, alternativement, une goutte du liquide à examiner et une goutte de chacune des dissolutions types. Pour rendre les expériences comparables, on se sert d'un fil de platine contourné en hélice, qui retient toujours une goutte du même

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. XCVIII, p. 195.
(2) *Ann. chim. quant.*, 3e édit. fr., p. 193.
(3) *Ann. Phys. Chem.*, t. LXVI, p. 79. — *J. B.*, 1879, p. 1043.
(4) *J. B.*, 1879, p. 1043.
(5) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 707.
(6) *Ibid.*, t. LXXVIII, p. 1022.

volume; le liquide doit être porté constamment dans la même région de la flamme. Pour plus de précision, il est bon de croiser les observations. On arrive ainsi très rapidement à savoir entre quelles limites se trouve comprise la richesse en lithine de la solution analysée, et à saisir, avec un peu d'habitude, des différences d'éclat très faibles. On ne doit pas, dans ces expériences, dépasser une concentration correspondante à 40 milligrammes de chlorure par litre ; comme limite inférieure, on peut aller au moins jusqu'à 0mg,5.

Ballmann (1) a proposé une méthode analogue : elle consiste à déterminer préalablement la richesse d'une dissolution étendue de chlorure de lithium pur, dont une goutte portée dans la flamme permet à peine d'apercevoir la raie rouge, puis à étendre d'eau la solution à analyser, jusqu'à ce qu'une goutte de même volume ne donne plus ou donne à peine une trace de cette raie. Les deux dissolutions ont alors la même richesse ; d'après la quantité d'eau ajoutée à la liqueur à analyser, on peut donc conclure sa teneur en lithium.

(1) *J. B.*, 1875, p. 947.

BIBLIOGRAPHIE

Allen. — *Silim. Amer. Journ.*, 2e sér., XXXIV, 367, et *J. B.*, 1862, 118.
Arfwedson. — *Afhandlingari Kemi, Fisik och Mineralogie*, VII, Stockholm, 1818, et *Ann. phys. et chim.*, 2e sér., X, 82.
Arfwedson. — *Quart. Journ.*, XIII, 224, et *Ann. phys. et chim.*, 2e sér., XXI, 110.
Ballmann. — *J. B.*, 1875, 947.
Bence Jones. — *Phil. Mag.*, 4e sér. XXIX, 394 ; XXX, 59, et *J. B.*, 1865, 670.
Berwerth. — *J. B.*, 1877, 1316.
Berzelius. — *Ann. phys. et chim.*, 2e sér., VII, 199.
— *Ann. phys. et chim.*, 2e sér., X, 103.
— *Ann. Phys. Chem.*, I, 17.
— *Ann. Phys. Chem.*, IV, 245, et *J. B.*, 1856, 330.
— *Traité de chimie*, 1831, II, 317.
— *Traité de chimie*, 1831, III, 488.
Bloxam. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, XII, 160, et *J. B.*, 1859, 72.
Bong. — *J. B.*, 1880, 1368, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 147.
Brandes. — *Schweigg. Ann.*, VIII, 120.
Bunsen. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXXII, 350.
Bunsen et Matthiessen. — *Ann. Chem. Pharm.*, XCIV, 107, et *Ann. phys. et chim.*, 3e sér. XLV, 349.
Champion, Pellet et Grenier. — *Compt. rend.*, LXXVI, 707.
Chapman. — *J. B.* 1848, 962.
— *J. B.*, 1850, 597.
Cooper. — *Ann. Phys. Chem.*, CXIII, 343.
Curtmann. — *J. B.*, 1881, 1178.
Danson. — *Chem. Soc. quart. Journ.*, II, 205, et *J. B.*, 1849, 248.
Delachanal et Mermet. — *Ann. phys. et chim.*, 5e sér., III, 193.
Diehl. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXXI, 93, et *J. B.*, 1862, 116.

DIEULAFAIT. — *Ann. phys. et chim.*, 5e sér., XVII, 377.
DITTE. — *Recherches sur l'acide iodique.* Thèse, Paris, 1870, 60.
DÖLTER. — *J. B.*, 1878, 1252.
DRESCHEL. — *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., XVI, 180, et *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 399.
A. et F. DUPRÉ. — *Phil. Mag.*, 4e sér., XX, 373 et *J. B.*, 1860, 118.
ENCELBACH. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXXXV, 126, et *J. B.*, 1865, 169.
ENGELBACH. — *Ann. Phys. Chem.*, CXVI, 512.
FILSINGER. — *J. B.*, 1876, 225.
FLUCKIGER. — *Ann. Chem. Pharm.*, LXXXVII, 261, et *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., XXXIX, 495.
FOCKE. — *Dict. Gmelin.*, 1875, 233.
FRANKLAND. — *Phil. Mag.*, 4e sér., XXII, 472, et *Rép. chim. pure*, IV, 101.
FRENZEL. — *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., II, 203.
— *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., IV, 343, et *J. B.*, 1871, 1144.
FRESENIUS. — *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., XVI, 278.
— *J. B.*. 1861, 842.
— *Anal. quantit.* (3e édit. fr.), 193,
FREY. — *Ann. Chem. Pharm.*, CLXXXIII, 367, et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 157.
FUCHS. — *Journ. für prakt. Chem.*, V, 319.
GERLACH. — *Anal. Zeitschr.*, VIII, 281.
— *J. B.*, 1859, 43.
GILLET DE LAUMONT. — *Ann. phys. et chim.*, VII, 313.
GINTL. — *Dingl. Pol. J.*, CCXL, 83, et *J. B.*, 1881, 1181.
GMELIN. — *Gilb. Ann.*, LXXII, 399.
— *Gilb. Ann.*, LXIV, 361.
— *Ann. Phys. Chem.*, III, 43.
GODEFFROY et ZWICH. — *Berichte*, 1875, 9.
GORUP-BESANEZ. — *Ann. Chem. Pharm.*, suppl., VIII, 342.
GOUY. — *Compt. rend.*, LXXXIV, 231.
— *Compt. rend.*, LXXXVI, 878 et 1078.
GRANDEAU. — *Ann. phys. et chim*, 3e sér., LXVII, 190 et suiv.
DE HAUER. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXVIII, et *J. B.*, 1856, 326.
— *Journ. für prakt. Chem.*, XCV, 148, et *Bull. Soc. chim.*, IV, 352.
HAUGTON. — *Phil. Mag.*, 4e sér., XXXVII. 306.
HAUTEFEUILLE. — *Compt. rend.*, XC, 541.
HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. — *Compt. rend.*, XCIII, 686.
HEFFTER. — *Ann. Phys. Chem.*, LXXXVI, 418.
HENSGEN. — *Berichte*, 1876, 1673.
HERMANN. — *Ann. Phys. Chem.*, XV, 480.
HERMES. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCI, 456, et *Bull. Soc. chim.*, VII, 156.
HEUMANN. — *Ann. Chem. Pharm.*, CCI, 262, et *J. B.*, 1880, 1376.
HILGER. — *Berichte*, 1875, 335.
HILLER. — *Dict. Fehling*, 1882, 134.
HOLST. — *Berichte*, 1875, 125, et *Bull. Soc. chim.*, XXII, 350.
HUFNER. — *J. B.*, 1880, 1095.
IHRE. — *Dict. Gmelin*, 1875, 251.
IWANOFF. — *Berichte*, 1877, 709.
JENZSCH. — *Ann. Phys. Chem.*, XCV, 304.
— *Ann. Phys. Chem.*, CIV, 105, et *Rép. chim. pure*, I, 59.
JOSS. — *Journ. für. prackt. Chem.*, 2e sér., I, 139.
KASTNER. — *Dict. Gmelin.*, 1875. 245.
KIRCHHOFF et BUNSEN. — *Ann. Phys. Chem.*, CX, 161.
KIRCHHOFF et BUNSEN. — *Ann. Phys. Chem.*, CXIII, 358.
D. KLEIN. — *Ann. phys. et chim.*, 5e sér., XXVIII, 418.
F. KLEIN. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXXVIII, 239, et *J. B.*, 1863, 155.
KNOBLOCH. — *J. B.*, 1854, 324.
KOUSMINSKY. — *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 301.
KRALOWANSKI. — *Schweigg. Ann.*, LIV, 230 et 346.
KRAUT. — *Ann. Chem. Pharm.*, CCXIV, 354, et *Berichte*, 1882, 2734.
KRAUT. — *Ann. Chem. Pharm.*, CCXXI, 108.
KRAUT, NAHNSEN et CUNO. — *Ann. Chem. Pharm.*, CLXXXII, 165, et *J. B.*, 1876. 226.
KREMERS. — *Ann. Phys. Chem.*, XCII, 520, et *J. B.*, 1854, 324.
— *Ann. Phys. Chem.*, XCIV, 87, et *J. B.*, 1855, 17.

Kremers. — *Ann. Phys. Chem.*, XCV, 468, et *J. B.*, 1855, 341.
— *Ann. Phys. Chem.*, XCIX, 48 et 443, et *J. B.*, 1856, 275, et 1857, 67.
— *Ann. Phys. Chem.*, C, 394.
— *Ann. Phys. Chem.*, CIII, 65, et *J. B.*, 1858, 40.
— *Ann. Phys. Chem.*, CIV, 133, et *J. B.*, 1858, 40.
— *Ann. Phys. Chem.*, CV, 360.
— *Ann. Phys. Chem.*, CXI, 60.
Kunheim. — *Dissert. Gottingen*, 1861, et *J. B.*, 1861, 149.
Lang. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXVI, 295, et *Rép. chim. pure*, V, 78.
Langlois. — *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., XXXIV, 264.
Lecoq de Boisbaudran. — [*Bull. Soc. chim.*, XVII, 551.
Lescœur. — *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 516.
Liebig. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXXI, 222, et *J. B.*, 1862, 69.
Liveing et Dewar. — *J. B.*, 1878, 182.
Liveing et Dewar. — *J. B.*, 1880, 208.
Liveing et Dewar. — *Chem. News*, 47, 133.
Liveing et Dewar. — *Phil. Trans. Lond.* (1883), I, 187.
Lockyer. — *Compt. rend.*, LXXXVI, 317.
— *J. B.*, 1878, 170.
— *Compt. rend.*, LXXXIX, 514.
Lolmeyer. — *Ann. Phys. Chem.*, LXI, 377.
De Luca. — *Comp. rend.*, LXXXVII, 174.
— *J. B.*, 1880, 283.
Lucanus. — *Dict. Gmelin*, 1875, 233.
Lungmayr. — *Dingl. Pol. J.*, CLXXI, 293, et *J. B.*, 1863, 182.
Mallet. — *Sillim. Amer. Journ.*, 2e sér., XXII, 349; *Ann. Chem. Pharm.*, 101, 370, et *J. B.*, 1856, 327.
— *Ann. Chem. Pharm.*, CXIII, 244, et *Rép. chim. pure*, II, 155.
Marchand. — *Compt. rend.*, XXXI, 495.
— *Compt. rend.*, XXXIV, 54.
— *Compt. rend.*, LXXXVIII, 1084.
Mattriessen. — *Phil. Mag.*, 4e sér., XIII, 81, et *Ann. phys. et chim.*, 3e sér. (3), L, 193.
Mayer. — *Ann. Chem. Pharm.*, XCVIII, 193, et *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., XLVII, 290.
Merling. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 687.
Merz. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXX, 496, et *J. B.*, 1860, 608.
Mierzenski. — *Bull. Soc. chim.*, XII, 349.
Miles Beaumer et Clarke. — *Berichte*, 1879, 1068, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 474.
Miller. — *Chem. News*, X, 181; *Ann. Phys. Chem.*, CXXIII, 659, et *J. B.*, 1864, 892.
Mitscherlich. — *Ann. Phys. Chem.*, LVIII, 470.
A. Muller. — *Dingl. Pol. J.*, CXXXVIII, 303, et *J. B.*, 1855, 340.
H. Muller. — *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., XLV, 349.
— *J. B.*, 1880, 1281.
Muretow. — *Berichte*, 1872, 331.
Naudin et de Montholon. — *Compt. rend.*, LXXXIII, 58.
Nilson. — *Bull. Soc. chim.*, XXI, 253.
— *Bull. Soc. him.*, XXVIII, 417.
— *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 360.
Norblad. — *Berichte*, 1875, 127.
Penfield. — *Sillim. Amer. Journ.*, 2e sér., XVII, 226, et *J. B.*, 1879, 1197.
Peterson. — *Dingl. Pol. J.*, 224, 176.
Pettersson. — *Berichte*, 1876, 1676.
Poole. — *J. B.*, 1869, 885.
Potilitzine. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 86 et 220.
Quesneville. — *Journ. pharmacie*, XVI, 194.
Quincke. — *Ann. Phys. Chem.* CXXXVIII, 141, et *J. B.*, 1069, 35.
Rammelsberg. — *Ann. Phys. Chem.*, LV, 63.
— *Ann. Phys. Chem.*, LXVI, 79.
— *Ann. Phys. Chem.*, LXXXI, 39.
— *Ann. Phys. Chem.*, CII, 441, et *J. B.*, 1857, 141.
— *Ann. Phys. Chem.*, CXXVIII, 311, et *J. B.*, 1866, 157.
— *Ann. Phys. Chem.*, CXXXIV, 387, et *J. B.*, 1868, 163.
— *Ann. Phys. Chem.*, CXXXVII, 313.

RAMMELSBERG. — *Berl. Akad. Ber.*, 1872, 416.
— *J. B.*, 1878, 1057-1245 et 1253.
— *Ann. Phys. Chem.*, 2e sér., VII, 157, et *J. B.*, 1879, 1043.
— *Ann. Phys. Chem.*, 2e sér., XVI, 694-709, et *Berichte*, 1882, 2230.
— *Berichte*, 1883, 1676.
RAOULT. — *Compt. rend.*, XCVII, 941.
REGNAULT. — *Traité de chimie*, (3e édit.), II, 201.
— *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., XLVI, 276.
— *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., LXIII, 11.
— *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., LXIX, 73.
REICHARDT. — *Dingl. Pol. J.*, CLXXII, 447, et *J. B.*, 1864, 186.
REINSCH. — *J. B.*, 1881, 1183.
REUTER. — *Dict. Fehling*, 1882, 131.
RICHE. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 455.
RICHET. — *Compt. rend.* XCVII, 1004.
RITTHAUSEN. — *Journ. für prakt. Chem.*, CII, 371.
ROSALES. — *Ann. Phys. Chem.*, LVIII, 154.
ROSCOE. — *J. B.*, 1864, 892.
ROSE. — *Ann. Chem. Pharm.*, XXXI, 133.
— *Ann. Phys. Chem.*, LXXXV, 143.
SALZER. — *Ann. Chem. Pharm.*, CLXXXXIV, 28, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 134.
SCACCHI. — *Accad. di Napoli*, III, 1868.
SCHABUS. — *J. B.*, 1854, 323.
SCHAFFGOTSCH. — *Ann. Phys. Chem.*, CVI, 294, et *Rép. chim. pure*, I, 301.
SCHEERER. — *Dict. Gmelin*, 1875, 232.
SCHEIBLER. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXVII, 485, et *J. B.*, 1856, 331.
SCHIAPARELLI et PERONI. — *J. B.*, 1880, 1114.
SCHLAGDENHAUFEN. — *Journ. Pharmacie*, 5e sér., VI, 457.
SCHNITZLER. — *Dingl. Pol. J.*, CCXI, 485.
SCHOLZ. — *J. B.*, 1881, 320.
SCHÖNN. — *Ann. Phys. Chem.*, 2e sér., X, 145, et *J. B.*, 1880, 213.
SCHRÖDER. — *Ann. Phys. Chem.*, CVI, 226.
— *Ann. Phys. Chem.*, CVII, 113, et *J. B.*, 1859, 12.
SCHRÖTTER. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCIII, 275, et *Bull. Soc. chim.*, IV, 106.
SCHULERUD. — *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., XIX, 36, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 117.
SCHULTZ. — *Ann. Phys. Chem.*, CXXXIII, 137, et *Bull. Soc. chim.*, X, 240.
— *J. B.*, 1869, 229.
SEELY. — *Chem. News*, XXIII, 169, et *J. B.*, 1871, 231.
SERULLAS. — *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., LXVI, 297.
SETTERBERG. — *Berz. J. B.*, XVI, 98.
SIMON. — *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér. (2), XX, 371, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 183.
SMITH. — *Chem. News*, XXIII, 222, et *Bull. Soc. chim.*, XVI, 92.
STAS. — *Mém. Acad. de Belgique*, janvier 1865, et *Ann. phys. et chim.*, 4e sér., IX, 215.
STEIN. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXVIII, 295.
STEIN. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXXI, 360, et *Ann. Chem. Pharm.*, LII, 243.
STOLBA. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCI, 456, et *Bull. Soc. chim.*, II, 336.
— *Dingl. Pol. J.*, CXCVIII, 225, et *J. B.*, 1870, 307.
TALBOT. — *Dingl. Pol. J.*, LII, 466.
THALEN. — *Ann. phys. et chim.* 4e sér., XVIII, 226.
THOMSEN. — *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., XIX, 1, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 168.
— *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., XXI, 449, et *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 65.
— *Ann. Phys. Chem.*, CXLIII, 357.
TOPSŒ. — *Dict. Gmelin*, 1875, 246.
TOPSŒ et CHRISTIANSEN. — *Vidensk. Selsk. Skr.*, 5e sér., IX, 675, et *Ann. phys. e chim.*, 5e sér., 1, 42.
THOMMSDORF. — *Dict. Gmelin*, 1875, 232.
TROOST. — *Compt. rend.*, XLIII, 921.
— *Ann. phys. et chim.*, 3e sér., LI, 103 et suiv.
— *Compt. rend.*, LIV, 366.
TRUCHOT. — *Compt. rend.*, LXXVIII, 1022.
TURNER. — *Schweigg. Ann.*, XLVII, 41.
VALSON. — *Compt. rend.*, LXXVI, 224.

VAUQUELIN. — *Ann. phys. et chim.*, VII, 284.
WACHTER. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXX, 321.
WANKLYN. — *Ann. Chem. Pharm.*, CVIII, 67, et *Ann. phys. et chim.*: 3e sér., LV, 342.
WERNER. — *Journ. für prakt. Chem.*, XII, 55.
WILLM. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 294.
— *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 594.
WITTSTEIN. — *Berz. J. B.*, XX, 132.
WÖHLER. — *Ann. Chem. Pharm.*, CXX, 253, et *J. B.*, 1861, 1132.
FR. WURTZ. — *Moniteur scientifique*, 3e sér., II, 855.
WYROUBOFF. — *Ann. phys. et chim.*, 4e sér., XVI, 291.
— *Ann. phys. et chim.*, 4e sér., XXI, 271.
— *Bull. Soc. minéral.*, III, 200.
— *Bull. Soc. minéral.*, V, 35.
— *Bull. Soc. minéral.*, VI, 62.

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.

TABLE DES MATIÈRES

LITHIUM

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2. Paris.

AMMONIUM

SELS AMMONIACAUX

PAR

M. A. VILLIERS

Docteur ès sciences, agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

Ammoniaque. — AzH^3.

Az................	= 14	82,36		2v
H^3................	= 3	17,64		6v
AzH^3. Éq. en poids...	= 17	100,00	Éq. en vol.... =	4v

THÉORIE DE L'AMMONIUM

§ 1. — ANALOGIE DES SELS AMMONIACAUX ET DES SELS DES MÉTAUX ALCALINS

Nous allons étudier ici, à côté des sels des métaux alcalins, les combinaisons qui résultent de l'union de l'ammoniaque avec les acides. Ces combinaisons présentent en effet avec les premiers les plus grandes analogies.

Elles peuvent être formées en premier lieu par la neutralisation par l'ammoniaque des hydracides et des acides oxygénés (en présence de l'eau), et cette neutralisation peut être produite d'une manière immédiate, ainsi que cela a lieu dans l'action des bases métalliques sur les acides.

Elles se prêtent en outre, comme les sels alcalins et les sels métalliques en général, à des substitutions et à des doubles décompositions immédiates. Si l'on verse de l'eau de baryte dans une solution de sulfate d'ammoniaque, l'ammoniaque sera immédiatement mise en liberté, et l'on obtiendra un précipité de sulfate de baryte ; si l'on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, il se produira immédiatement du chlorure d'argent insoluble et de l'azotate d'ammoniaque, qui restera en solution dans la liqueur. Ces deux réactions sont tout à fait semblables à celles que l'on obtient dans les mêmes conditions avec le sulfate de potasse et le chlorure de potassium.

Ces relations sont communes à tous les sels métalliques; les sels ammoniacaux présentent avec les sels alcalins des analogies plus spéciales.

Tels sont les cas d'isomorphisme que l'on constate : les combinaisons formées par l'ammoniaque et les hydracides, l'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cristallisent dans le système cubique, comme les chlorure, bromure, iodure de potassium, et ces sels sont isomorphes. Il en est de même du sulfate neutre d'ammoniaque et du sulfate neutre de potasse, qui cristallisent tous les deux dans le système orthorhombique, et dont les cristaux, qui sont des prismes à six faces terminés par des pyramides, sont exactement semblables. Il en est de même encore de l'azotate d'ammoniaque et de l'azotate de potasse, etc. Ces relations d'isomorphisme entre les sels de potasse et d'ammoniaque ne sont pas cependant sans exception ; c'est ainsi que le bicarbonate d'ammoniaque cristallise dans le système orthorhombique, tandis que les cristaux de bicarbonate de potasse sont des prismes obliques à base rhombe. Mais cette exception peut être expliquée en supposant qu'un de ces deux corps présente un cas d'isomorphisme non encore constaté (Deville). Quoi qu'il en soit, les nombreux cas d'isomorphisme que présentent les sels ammoniacaux et les sels alcalins établissent entre ces sels une analogie étroite.

Cette analogie se poursuit encore dans des combinaisons plus complexes : le sulfate d'ammoniaque et le sulfate d'alumine forment un sel double, l'alun ammoniacal, tout à fait analogue par sa composition, le nombre d'équivalents d'eau de cristallisation qui entrent dans sa composition et sa forme cristalline, avec les aluns formés par le sulfate d'alumine et les sulfates de potasse ou de soude. Ces aluns qui cristallisent dans le système cubique sont isomorphes.

De même, si l'on verse une solution de chlorure de platine dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient, sous la forme d'un précipité jaune, un sel double tout à fait analogue au chlorure double de platine et de potassium obtenu dans les mêmes circonstances. Ces deux sels doubles peuvent être dissous dans l'eau bouillante, et cristallisent par refroidissement en octaèdres réguliers d'une couleur jaune-orange. Ils sont formés tous deux par l'union à équivalents égaux du chlorure du platine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque.

§ 2. — COMPOSITION DES SELS AMMONIACAUX

Les analogies des sels ammoniacaux et des sels alcalins ainsi constatées, voyons quelle est la composition des premiers :

1° *Ammoniaque et hydracides.* — Soient d'abord les combinaisons de l'ammoniaque avec les hydracides. Ces combinaisons, à l'état anhydre, peuvent être produites par l'union directe et immédiate du gaz ammoniac avec les hydracides.

Avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cette union a lieu à volumes égaux. Telle est la formation du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$\underset{4\ v.}{AzH^3} + \underset{4\ v}{HCl} = AzH^3,HCl.$$

Telle est encore la formation du sulfhydrate d'ammoniaque :

$$\underset{4\ v.}{AzH^3} + \underset{4\ v.}{2\,HS} = AzH^3,2HS.$$

Ces volumes peuvent être différents. C'est ainsi que le gaz ammoniac peut s'unir avec la moitié de son volume d'acide sulfhydrique :

$$\underset{4\ v.}{AzH^3} + \underset{2\ v.}{HS} = AzH^3,HS.$$

lorsqu'on opère en présence d'un excès d'ammoniaque et à une basse température.

Cette union directe et complète de l'ammoniaque avec les hydracides est différente de la réaction qui donne naissance à la formation des chlorures métalliques, qui peuvent être produits par l'union de l'acide chlorhydrique et d'un métal, avec élimination d'hydrogène :

$$M + HCl = MCl + H,$$

ou de l'acide chlorhydrique et d'une base oxygénée avec élimination d'eau :

$$MO + HCl = MCl + HO.$$

— Considérons maintenant les combinaisons que peut former l'ammoniaque avec les acides oxygénés. Il y a lieu de faire une distinction, suivant que l'ammoniaque sera mise en présence d'un acide anhydre, ou d'un acide hydraté.

2° *Ammoniaque et acides oxygénés anhydres.* — L'action du gaz ammoniac sur les anhydrides des acides minéraux monobasiques n'est pas connue (1). Mais on a étudié son action sur les anhydrides d'acides polybasiques, tels que l'acide sulfurique. Dans ce cas, il ne se produit pas un sulfate d'ammoniaque analogue au sulfate de potasse, mais un corps fort différent : c'est le sel ammoniacal d'un dérivé amidé de l'acide sulfurique (voy. plus loin), dont la composition est représentée par la formule $S^2O^6 2\,AzH^3$, et que l'on désigne sous le nom de sulfamate d'ammoniaque ; il représente le sulfate d'ammoniaque moins 2 équivalents d'eau et diffère complètement de ce sel par ses propriétés. Il n'est pas précipité par les sels de baryte, comme les sulfates, du moins immédiatement, car l'action de l'eau le transforme peu à peu en sulfate d'ammoniaque. En outre le bichlorure de platine ne précipite que la moitié de l'am-

(1) Les anhydrides des acides organiques monobasiques, tels que l'anhydride acétique, donnent naissance à la fois au sel ammoniacal et à l'amide correspondant. Exemple :

$$\underset{\text{Acide acétique anhydre.}}{(C^4H^3O^3)^2} + 2\,AzH^3 = \underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{C^4H^3O^3,AzH^3HO} + \underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5O^2Az.}$$

moniaque combinée sous forme de chloroplatinate, ce qui montre que la moitié seulement de l'ammoniaque qui entre dans sa constitution joue dans ce corps le rôle d'un alcali. Ainsi que nous l'avons dit, ce n'est qu'après un certain temps que l'eau le transforme en un sel présentant les caractères des sulfates. Cette transformation se fait rapidement à chaud.

De même l'acide carbonique et le gaz ammoniac ne donnent pas du carbonate d'ammoniaque, mais du carbamate d'ammoniaque, dont la composition est représentée par la formule $C^2O^4,2AzH^3$. Ce corps, il est vrai, paraît se dissoudre dans l'eau en se transformant immédiatement en carbonate d'ammoniaque qui en diffère par les éléments de l'eau. Pourtant ce corps peut exister en solution : c'est ainsi que la solution obtenue en faisant passer de l'acide carbonique gazeux dans une solution aqueuse d'ammoniaque refroidie avec soin, ne précipite pas immédiatement le chlorure de baryum, comme le font les carbonates alcalins. Ce n'est que lorsqu'on laisse la liqueur se réchauffer que la précipitation se produit.

Ainsi que l'a montré Laurent, le gaz ammoniac, agissant sur les anhydrides des acides bibasiques, donne naissance à des sels dans lesquels la moitié seulement de l'ammoniaque est engagée dans la combinaison sous forme de sel ammoniacal, et dont l'acide est complètement distinct de l'acide mis en présence avec le gaz ammoniac.

3° *Ammoniaque et acides oxygénés.* — Tout autre est l'action de l'ammoniaque sur les acides oxygénés. Il se forme ici des sels tout à fait comparables par leurs propriétés et par leur forme cristalline aux sels formés par les métaux alcalins. Mais ici, et ce fait est capital, 1 équivalent d'eau se fixe en même temps que 1 équivalent d'ammoniaque AzH^3 sur l'acide anhydre, ou, ce qui revient au même, l'ammoniaque AzH^3 se fixe sans éliminer d'eau de constitution sur un acide hydraté, contrairement à ce qui a lieu quand on fait agir les oxydes basiques sur les acides.

C'est ainsi que l'acide azotique AzO^5HO donne de l'azotate d'ammoniaque,

$$AzO^5,AzH^3,HO,$$

isomorphe avec l'azotate d'ammoniaque,

$$AzO^5KO,$$

et semblable à ce sel par ses propriétés.

Il en est de même avec les acides polybasiques : par exemple, avec l'acide sulfurique, acide bibasique,

$$S^2O^6 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO, \end{matrix} \right.$$

on obtiendra les deux sels

$$S^2O^6 \left\{ \begin{matrix} AzH^3,HO \\ HO, \end{matrix} \right. \qquad S^2O^6 \left\{ \begin{matrix} AzH^3,HO \\ AzH^3,HO; \end{matrix} \right.$$

le premier correspondant au sulfate acide de potasse

$$S^2O^6 \left\{ \begin{matrix} KO \\ HO, \end{matrix} \right.$$

le second au sulfate neutre

$$S^2O^6 \left\{ \begin{matrix} KO \\ KO. \end{matrix} \right.$$

Avec l'acide phosphorique, acide tribasique,

$$PO^5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO, \end{matrix} \right.$$

on aura les sels :

$$PO^5 \left\{ \begin{matrix} AzH^3,HO \\ HO \\ HO \end{matrix} \right. \qquad PO^5 \left\{ \begin{matrix} AzH^3,HO \\ AzH^3,HO \\ HO \end{matrix} \right. \qquad PO^5 \left\{ \begin{matrix} AzH^3,HO \\ AzH^3,HO \\ AzH^3,HO, \end{matrix} \right.$$

correspondant aux sels de potasse :

$$PO^5 \left\{ \begin{matrix} KO \\ HO \\ HO \end{matrix} \right. \qquad PO^5 \left\{ \begin{matrix} KO \\ KO \\ HO \end{matrix} \right. \qquad PO^5 \left\{ \begin{matrix} KO \\ KO \\ KO. \end{matrix} \right.$$

On voit que ce n'est qu'en présence de l'eau que l'ammoniaque se comporte comme une base en présence des acides oxygénés. Il arrive souvent que le sel ammoniacal renferme d'autres équivalents d'eau ; mais ces équivalents ne jouent pas le même rôle ; c'est de l'eau d'hydratation que l'on peut éliminer sans décomposer le sel.

— C'est maintenant le lieu de signaler la curieuse découverte de l'amalgame d'ammonium, découverte qui a joué un rôle important dans la théorie des combinaisons ammoniacales.

§ 3. — AMALGAME D'AMMONIUM

L'amalgame d'ammonium a été découvert en même temps par Berzelius et de Pontin d'une part, et par Seebeck de l'autre.

Expériences de Seebeck et de Tromsdorf. — Seebeck, d'Iéna, peu de temps après la publication des expériences de Davy sur l'action du courant électrique sur les alcalis, constata en 1808 que le carbonate d'ammoniaque solide et légèrement humecté, soumis de même à la même action, le mercure touchant le pôle négatif et le sel le pôle positif, fournit un amalgame, en se boursouflant beaucoup, ce qui fut attribué à un dégagement d'acide carbonique. Cette expérience fut reprise par Tromsdorf à Erfurt. Ils constatèrent que cet amalgame se décompose au contact de l'eau, quoique plus lentement que les amalgames des métaux alcalins, et que l'eau contient ensuite de l'ammoniaque. Ils admirent ainsi que la combinaison totale d'hydrogène et d'azote avait été métallisée. (*Journal de Gehlen*, 1808.)

Expériences de Berzelius et de Pontin. — Les deux chimistes précédents n'approfondirent pas davantage ce fait. Berzelius et de Pontin essayèrent aussi l'action de la pile sur une solution d'ammoniaque, et obtinrent le même amalgame. Ils constatèrent qu'en présence de l'eau, cet amalgame donne naissance à de l'ammoniaque et à de l'hydrogène, et que le mercure devient libre. Ils déduisirent de ce fait que l'on devait considérer l'ammoniaque comme semblable aux oxydes des métaux découverts par Davy, et que l'amalgame ammoniacal n'était autre chose qu'une combinaison de mercure et de la base désoxygénée de l'ammoniaque.

Expériences de Davy. — Ils communiquèrent leur expérience, ainsi que celle de Seebeck, à Davy, qui les répéta la même année (*Philosophical Transactions*, 1808), et prépara l'amalgame plus facilement que les précédents, en soumettant à l'action du courant électrique le chlorhydrate d'ammoniaque solide, légèrement humecté. Il constata de nouvelles propriétés de cet amalgame; qu'en particulier, à la température de la glace fondante, il acquiert une grande dureté et donne des cristaux d'apparence cubique. Il admit que l'ammoniaque était l'oxyde d'un métal particulier auquel il donna le nom d'*ammonium*.

« Il est à peine concevable, dit-il, qu'une substance formant avec le mercure un si parfait amalgame, ne soit pas métallique dans sa propre nature.

» Mais de quoi les propriétés métalliques de l'ammonium dépendent-elles ?

» L'hydrogène et l'azote sont-ils des métaux en état aériforme, ou des corps du même caractère, aux températures ordinaires de l'atmosphère, que le zinc et le mercure à la chaleur de l'ignition ?

» Ou bien ces gaz dans leur état ordinaire sont-ils des oxydes qui deviennent métaux par oxydation.

» Ou encore sont-ils de simples corps non métalliques dans leur propre nature, mais capables de former un métal dans leur état désoxygéné, et un alcali dans leur état oxygéné?

» Ces problèmes dont le second m'a été proposé par M. Cavendish, et le dernier appartient à M. Berzelius, offrent les plus importants objets de recherche. »

Quelle que fût la nature du métal ammonium, Davy chercha à l'isoler. Il soumit l'amalgame à la distillation à l'abri de l'air; mais il ne put jamais en reti-

rer que du mercure, de l'hydrogène et de l'ammoniaque. Il continua cependant à admettre l'existence d'un ammonium métallique, et attribua son insuccès à la destruction de l'ammonium par une quantité d'eau imperceptible. C'est ainsi qu'il expliqua la production de l'hydrogène et de l'ammoniaque dans la distillation de l'amalgame.

Ses idées l'amenèrent à un autre mode de préparation de l'amalgame d'ammonium.

Considérant l'ammoniaque comme un oxyde, il pensa que l'on pourrait obtenir l'ammonium simplement par l'action d'un réducteur tel que le potassium. Il constata en effet que l'amalgame d'ammonium pourrait être préparé sans l'intermédiaire d'un courant électrique, et l'obtint par l'action de l'amalgame de potassium sur le chlorhydrate d'ammoniaque, l'amalgame liquide étant versé dans une coupelle de ce sel légèrement humecté. Il constata que l'amalgame se formait ainsi plus facilement que dans les conditions précédentes.

Expériences de Gay-Lussac et Thenard. — L'année suivante, en 1809, Gay-Lussac et Thenard (*Ann. de chimie*, t. LXXIII, p. 197) étudièrent de nouveau la question. Ils vérifièrent les résultats précédents, et cherchèrent à déterminer la nature de l'amalgame d'ammonium d'après les produits de sa décomposition. Ils montrèrent que l'amalgame desséché, agité dans un flacon de verre rempli d'air, se décomposait en mercure, ammoniaque et hydrogène, sans que l'oxygène de l'air du flacon fût absorbé, ce dont ils s'assurèrent avec l'eudiomètre. Ils en conclurent que « l'amalgame n'est point une combinaison de mercure et d'un métal, base de l'ammoniaque; car s'il n'en était pas ainsi, où ce métal aurait-il pris l'oxygène nécessaire pour reformer l'ammoniaque? » Mais ils admirent qu'il était simplement formé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque.

Bien qu'elles les aient amenés à des conclusions exactes, les expériences de Gay-Lussac et Thenard n'étaient pas à l'abri de toute objection. L'oxydation de l'amalgame d'ammonium pouvant provenir, sinon de l'air, de l'eau restant incorporée dans la masse de l'amalgame, ainsi que le fit remarquer Davy (*Annales de chimie*, t. LXXV, p. 258), et dont la décomposition pouvait donner lieu à de l'oxygène se fixant sur le métal, et à de l'hydrogène se dégageant avec l'ammoniaque reconstituée.

Après avoir déterminé qualitativement la nature de l'amalgame ammoniacal, Gay-Lussac et Thenard cherchèrent à en doser les principes constituants, et notamment l'hydrogène. Mais ils arrivèrent d'abord à des résultats inexacts (1). A la suite de la réponse de Davy, ils reprirent cette détermination sur l'amalgame préparé avec le chlorhydrate d'ammoniaque solide, en évitant avec le plus grand soin la présence de l'eau dans les vases. Ils obtinrent des résultats plus rapprochés, soit $2^v,5$ de gaz ammoniac pour 1 d'hydrogène (*Annales de Chimie*, t. LXXV, p. 297).

Si l'amalgame d'ammonium renferme en réalité de l'ammonium AzH^4, il doit,

(1) 28 vol. de gaz ammoniac pour 23 d'hydrogène; l'inexactitude de ces résultats étant due à la présence de l'eau, tenant une partie du gaz ammoniac en dissolution.

en se décomposant, donner du gaz ammoniac et de l'hydrogène, dans le rapport de 4 volumes du premier pour 2 volumes du second; si le gonflement du mercure n'est dû qu'à une absorption des gaz hydrogène et ammoniac, ainsi que l'ont admis divers auteurs (Wetherill, Pfeil, Lippmann), ce rapport peut être différent.

Expériences de M. Landolt. — M. Landolt (*Annalen der Chemie und Pharm.*, supplément, t. VI, p. 346) a cherché plus récemment à déterminer le rapport de l'hydrogène au gaz ammoniac, tels qu'ils existent dans l'amalgame d'ammonium obtenu par électrolyse.

Il traita cet amalgame, rapidement lavé à l'eau froide, par de l'acide sulfurique titré, en recueillant le gaz hydrogène qui se dégage, et titrant la quantité d'acide non saturé par l'ammoniaque. Il trouva ainsi $2^{v},15$ à $2^{v},40$ de gaz ammoniac pour 1 volume d'hydrogène, chiffres qui se rapprochent de ceux obtenus par Gay-Lussac et Thenard; la différence qu'ils présentent avec les nombres théoriques, tenant à ce que l'eau qui sert à laver l'amalgame dissout toujours un peu d'ammoniaque, tandis qu'un peu d'hydrogène se dégage.

On ne peut donc douter que ces gaz ne soient combinés au mercure dans le rapport qui correspond à la composition de l'ammonium AzH^4.

— M. Landolt a en outre constaté que 100 parties de mercure peuvent se combiner à 0,058 à 0,090 d'ammonium à la température ordinaire.

Il a en outre étudié l'action de l'amalgame d'ammonium sur les sels métalliques. Or, tandis que les amalgames de sodium et de potassium mis en présence de solutions métalliques en séparent le métal correspondant à l'état d'amalgame, il n'a pu préparer, par l'intermédiaire de l'amalgame d'ammonium, ni l'amalgame d'argent, ni ceux de cuivre ou de fer; il en conclut que l'ammonium ne possède pas les propriétés d'un métal, bien que l'amalgame renferme le groupement AzH^4.

Nous ne poursuivrons pas plus loin l'historique de cette question qui a donné lieu à de longues et délicates discussions. De l'amalgame d'ammonium que l'on prépare maintenant plus facilement par l'action de l'amalgame de sodium sur une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, on n'a pu retirer que de l'ammoniaque, de l'hydrogène et du mercure. Nous admettrons que les gaz unis au mercure sont entre eux dans la proportion de 4 volumes de gaz ammoniac pour 2 volumes d'hydrogène, ce qui correspond à $AzH^3 + H$.

Ce gaz ammoniac et cet hydrogène restent-ils séparés dans l'amalgame, ou sont-ils unis entre eux pour former l'ammonium AzH^4? C'est là une question qu'on n'a pas encore résolue d'une façon décisive. Toutefois la formation de l'amalgame d'ammonium est déjà un argument puissant en faveur de l'existence de l'ammonium.

§ 4. — AUTRES RAISONS EN FAVEUR DE L'EXISTENCE DE L'AMMONIUM

On peut encore invoquer d'autres faits.

Le mercure n'est pas le seul métal auquel l'ammonium puisse se combiner. M. Gallatin (*Philosophical Magazine*, 4e sér., t. XXXVIII, p. 57) a aussi obtenu un alliage de bismuth et d'ammonium, en faisant arriver un filet d'eau sur un alliage de bismuth et de sodium recouvert de chlorhydrate d'ammoniaque. Le métal se gonfle, devient pâteux et poreux; puis il se concrète en dégageant de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Le produit desséché continu à se décomposer en faisant entendre des crépitements. Cet alliage peut réagir sur les solutions métalliques : c'est ainsi qu'il déplace le cuivre à l'état métallique dans une solution d'un sel de cuivre, réaction qui ne peut être attribuée au bismuth, qui n'a pas d'action sur les sels de cuivre, et qui peut être produit aussi par l'amalgame de bismuth et de sodium. L'ammonium paraît donc ici exercer une réaction spéciale, qui témoigne de son existence propre.

D'autre part, M. Gallatin (*même mémoire*) a cherché à établir l'existence de l'ammonium dans l'amalgame, en montrant que cet amalgame, mis en contact avec des fragments de phosphore, donne lieu à une production d'hydrogène phosphoré, ainsi que cela a lieu lorsque l'on met, en présence du sodium, de l'eau et du phosphore. Ce fait peut s'interpréter, soit par l'union directe du phosphore avec l'hydrogène provenant de la décomposition de l'ammonium, soit par une décomposition préalable de l'eau par l'ammonium, et, dans ce cas ou dans l'autre, cette combinaison du phosphore avec l'hydrogène naissant semble indiquer encore l'existence de l'ammonium.

On peut encore obtenir des combinaisons de l'ammoniaque avec les métaux alcalins, combinaisons que l'on peut regarder comme de l'ammonium dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent du métal alcalin.

M. Weil (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXXI, p. 601) a ainsi obtenu une combinaison de l'ammoniaque avec le potassium, en faisant réagir l'ammoniaque sur le potassium, sous pression. Cette combinaison, que l'on peut représenter par la formule

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\K\end{matrix}\right.$$

constitue un ammonium métallique. Il l'a préparé en introduisant dans une des branches d'un tube de Faraday des morceaux de potassium, et dans l'autre du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac. Puis le tube étant fermé à la lampe, il a chauffé progressivement dans un bain de chlorure de calcium la partie renfermant le chlorure d'argent, en refroidissant dans l'eau froide la partie ren-

fermant le potassium. Il a vu ainsi les morceaux de potassium se gonfler peu à peu, de petits globules brillants sortir de la masse du métal, le couvrir tout entier, et prendre enfin une teinte bronzée, en même temps que le tout se liquéfiait. La formation de ce métal liquide donne lieu à un dégagement de chaleur. Le nouveau corps recouvre en partie la paroi intérieure du tube, tandis qu'une autre partie se rassemble au fond du coude sous forme d'un liquide mobile. Celui-ci est opaque. Sous l'incidence perpendiculaire, il possède un éclat métallique et une couleur rouge de cuivre foncé, quelquefois pourpre. Sous des incidences très obliques, il offre la couleur du laiton avec une teinte verdâtre. La réaction terminée, si on laisse refroidir la portion qui renferme le chlorure d'argent, on voit la combinaison de potassium et d'ammoniaque se résoudre de nouveau en ses éléments, et la décomposition est terminée dans l'espace d'un jour.

Un équivalent de potassium se combine ainsi à un équivalent d'ammoniaque, ce qui démontre la formule précédente.

M. Weil a constaté que le sodium se comporte comme le potassium sous l'influence du gaz ammoniac comprimé.

Les ammoniums métalliques AzH^3K et AzH^3Na peuvent s'amalgamer avec le mercure. Les amalgames constituent une masse homogène, présentant l'éclat métallique et la couleur rougeâtre d'un bronze riche en cuivre là où ils revêtent la paroi intérieure du tube.

M. Seely (*Chem. News*, t. XXIII, p. 169) a étudié aussi la solubilité des métaux alcalins dans l'ammoniaque liquide : il a obtenu, avec le potassium et le sodium, des résultats analogues aux précédents; il a constaté, en outre, que le lithium et le rubidium se comportent de même, bien que se dissolvant moins facilement. Quant aux métaux terreux et aux autres, ils ne se dissolvent pas dans l'ammoniaque.

On peut enfin invoquer, pour admettre l'existence de l'ammonium, deux derniers arguments : 1° la composition des sels ammoniacaux, composition que nous avons définie plus haut et qui peut s'interpréter clairement comme nous allons le voir, en considérant ces derniers comme des sels de l'ammonium; 2° l'existence et la nature des bases quaternaires découvertes par M. Hofmann.

§ 5. — FORMULES DES SELS AMMONIACAUX

La découverte de l'amalgame d'ammonium et l'étude de la constitution des sels ammoniacaux conduisirent bientôt à rapprocher d'une manière plus étroite les sels ammoniacaux et les sels alcalins, en regardant les premiers comme formés par l'ammonium et par l'oxyde d'ammonium.

En 1816, Ampère proposa dans un *Essai d'une classification naturelle pour les corps simples*, d'admettre que : « de même que le cyanogène, quoique » ce soit un corps composé, présente toutes les propriétés des corps simples » susceptibles d'acidifier l'hydrogène, la combinaison d'un volume d'azote et » de quatre volumes d'hydrogène qui est unie au mercure dans l'amalgame

» découvert par M. Seebeck, et au chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, » se comporte comme les substances simples métalliques dans tous les composés » qu'elle forme ; en sorte qu'un volume de gaz ammoniacal, combiné avec un » demi-volume de vapeur d'eau, serait considéré comme une sorte d'oxyde ; » avec un demi-volume de gaz acide hydrosulfurique, comme un sulfure, sus- » ceptible de s'unir, de même que le sulfure de potassium avec un autre demi- » volume de gaz hydrosulfurique ; enfin, avec un volume de gaz hydrochlorique » ou hydriodique, comme un chlorure ou un iodure de ce métal composé, qui » seraient neutres, de même que ceux des substances métalliques simples très » alcalines. » (*Annales de chim. et de phys.*, t. II, p. 16.)

On voit avec quelle netteté cette conception de l'ammonium est exposée par Ampère. Il ne la proposa cependant que d'une manière incidente, et le passage cité plus haut est en note dans son mémoire.

Cette manière de voir fut adoptée et généralisée par Berzelius, qui considéra la dissolution aqueuse du gaz ammoniac comme une dissolution de l'oxyde d'ammonium hydraté comparable à l'hydrate de potasse KOHO, soit $AzH^4O\,HO$. Dans cette théorie, l'ammoniaque n'est plus considérée comme une base, elle ne devient basique qu'avec le concours de l'eau. Nous avons vu, en effet, que lorsque l'ammoniaque se combine avec un acide oxygéné, avec formation d'un sel ammoniacal, 1 équivalent d'eau se fixe toujours sur l'acide, en même temps que 1 équivalent d'ammoniaque.

Considérons les combinaisons salines de l'ammoniaque avec les acides, et voyons ce que deviennent leurs formules dans la théorie de l'ammonium :

Les sels formés par l'ammoniaque avec les hydracides deviennent des composés binaires.

C'est ainsi que la formule du chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3HCl, s'écrira :

$$AzH^4,Cl,$$

comparable à celle du chlorure de potassium KCl ; ce sel pourra être désigné sous le nom de chlorure d'ammonium.

Les formules des combinaisons formées par 4 volumes d'ammoniaque avec 2 ou 4 volumes d'acide sulfhydrique

$$AzH^3,HS, \quad AzH^3,2HS,$$

deviendront :

$$AzH^4,S, \quad AzH^4S,HS.$$

comparables aux combinaisons du potassium KS,KS,HS. Ce sont le sulfure d'ammonium et le sulfhydrate de sulfure d'ammonium.

La formation du chlorhydrate d'ammoniaque par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'ammoniaque en solution sera représentée par l'équation

$$AzH^4,O + HCl = AzH^4Cl + HO,$$

comparable à l'équation générale :

$$MO + HCl = MCl + HO.$$

La formation de l'amalgame d'ammonium par l'action de l'amalgame d'ammonium sur le chlorhydrate d'ammoniaque sera expliquée par l'équation

$$Na + AzH^4Cl = AzH^4 + NaCl,$$

ce qui représente une simple substitution du sodium à l'ammonium, substitution qui se produira de même avec n'importe quel sel ammoniacal.

De même les formules des sels formés par l'ammoniaque avec les oxacides deviendront semblables à celles des sels métalliques. Ces sels pourront être considérés comme ayant pour base l'oxyde d'ammonium AzH^4O.

Telles sont les formules suivantes :

Azotate d'ammoniaque.	Sulfates d'ammoniaque.	Phosphates d'ammoniaque.
		$PO^5AzH^4O,2HO$
	S^2O^6,AzH^4O,HO	$PO^5,2AzH^4O,HO$
AzO^5,AzH^4O	$S^2O^6,2AzH^4O$	$PO^5,3AzH^4O$

analogues aux formules des sels correspondants de potasse :

Azotate de potasse.	Sulfates de potasse.	Phosphates de potasse.
		$PO^5,KO,2HO$
	$S^2O^6,KOHO$	$PO^5,2KO,HO$
AzO^5KO	$S^2O^6,2KO$	$PO^5,3KO$

— L'analogie des formules des combinaisons ammoniacales et des combinaisons métalliques se poursuivra pour les combinaisons les plus complexes.

L'alun ammoniacal deviendra :

$$AzH^4O,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO,$$

analogue à

$$KOSO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Le sel double obtenu en mélangeant les solutions de chlorhydrate d'ammoniaque et de bichlorure de platine sera le chlorure double de platine et d'ammonium

$$PtCl^2,AzH^4Cl,$$

analogue au chlorure double de platine et de potassium

$$PtCl^2,KCl.$$

La constitution des sulfhydrates sulfurés d'ammoniaque :

$$AzH^3,HS;\quad AzH^3,HS,S;\quad AzH^3,HS,S^2;\quad AzH^3,HS,S^4;\quad AzH^3,HS,S^6,$$

sera représentée par les formules :

$$AzH^4S;\quad AzH^4S^2;\quad AzH^4S^3;\quad AzH^4S^5;\quad AzH^4S^7,$$

analogues aux formules des composés du potassium et du soufre :

$$KS;\quad KS^2;\quad KS^3;\quad KS^5.$$

Ainsi que nous l'avons dit, les sels ammoniacaux sont généralement isomorphes avec les sels de potassium. Or, d'après la loi de l'isomorphisme énoncée par Mitscherlich, les composés isomorphes ont une composition chimique semblable, ce qui conduit à attribuer aux sels ammoniacaux des formules analogues à celles des sels de potassium. C'est là, à notre avis, le meilleur argument en faveur de la théorie de l'ammonium.

§ 6. — AMMONIUMS COMPOSÉS

La découverte par M. Hofmann, en 1850, des alcalis quaternaires, et les propriétés de ces alcalis, vinrent encore apporter à cette théorie de nouveaux arguments; mais il est nécessaire auparavant de donner ici une idée de la constitution des alcalis primaires, secondaires, tertiaires.

Alcalis primaires, secondaires et tertiaires. — M. Wurtz avait découvert les ammoniaques primaires en 1849. M. Hofmann prépara bientôt après les ammoniaques secondaires et tertiaires. Il émit l'opinion que les bases découvertes par M. Wurtz et par lui pouvaient être représentées par la formule de l'ammoniaque

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,$$

dans laquelle l'hydrogène était en partie ou en totalité remplacé par des radicaux carburés, identiques ou différents, tels que le méthyle, C^2H^3; l'éthyle, C^4H^5; le propyle, C^6H^7; le phényle, $C^{12}H^5$, etc. Les formules des ammoniaques

primaires, secondaires et tertiaires deviennent ainsi semblables aux suivantes :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

Méthylammine. Diméthylammine. Triméthylammine. Éthylammine.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az.$$

Méthyl-éthylammine. Méthyl-diéthylammine. Phénylammine (aniline). Phényl-diéthylammine.

Ces corps, lorsque les carbures qui entrent dans leur constitution ne contiennent pas un nombre d'équivalents de carbone trop considérable, sont des gaz ou des liquides très volatils, de réaction alcaline comme l'ammoniaque, très solubles dans l'eau, et susceptibles de former avec les acides, exactement de la même manière que l'ammoniaque, des sels comparables aux sels ammoniacaux, c'est-à-dire de se combiner directement aux hydracides, avec formation de chlorhydrates, bromhydrates, etc., et aux oxacides sans élimination d'eau. Tels sont :

Le chlorhydrate de méthylammine :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl;$$

Le nitrate d'aniline :

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HOAzO^5.$$

La potasse réagit sur ces sels, en mettant en liberté ces alcalis, de même qu'elle déplace l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux.

On peut encore étendre à ces alcalis la théorie de l'ammonium et les regarder comme des sels d'ammoniums composés, dérivés de l'ammonium, par la substitution partielle ou totale de radicaux carburés à l'hydrogène.

C'est ainsi que le chlorhydrate de méthylammine pourra être regardé comme du chlorure de méthylammonium :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,Cl;$$

Le nitrate d'aniline, ou nitrate de phénylammine, comme un nitrate d'oxyde de phénylammonium.

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}AzO,AzO^5.$$

On peut concevoir une infinité d'ammoniums substitués correspondant à chacun des alcalis primaires, secondaires, tertiaires. Tels sont le di- et le triméthylammonium :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}Az;$$

le méthyléthylpropylammonium :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^6H^7\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

Le nombre en est égal à celui des combinaisons que l'on peut obtenir en associant un à un, deux à deux, trois à trois, des radicaux carburés, identiques ou différents, que l'on peut substituer à l'hydrogène, radicaux dont le nombre est lui-même indéfini.

Les raisons que l'on peut mettre en avant pour admettre ces divers ammoniums substitués sont les mêmes que celles que nous avons données pour l'ammonium lui-même, moins les relations d'isomorphisme que l'on constate entre les sels ammoniacaux et les sels alcalins.

Nous venons de voir comment leur existence permet d'expliquer la constitution des sels formés par les ammoniaques composées. On a aussi obtenu des amalgames qui paraissent formés par l'union du mercure et de ces ammoniums substitués. C'est ainsi que M. Wetherill a obtenu un amalgame avec l'oxalate de méthylammine parfaitement pur (*Sillim. Amer. Journ.* 2e sér., I, 369).

ALCALIS QUATERNAIRES

Il existe une quatrième classe d'alcalis, doués de propriétés différentes, et qui présentent avec la potasse et la soude d'étroites analogies.

Après avoir réussi à remplacer 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène de

l'ammoniaque par un nombre correspondant de radicaux carburés, et obtenu les corps tels que la mono-, di-, triéthylammine :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}Az.$$

M. Hofmann se demanda si la réaction qui produirait cette substitution ne pourrait pas s'exercer encore sur le dernier produit. Voyons d'abord comment les ammoniaques primaires, secondaires, tertiaires, peuvent être obtenues.

La réaction la plus générale qui permet de les préparer, consiste à faire agir l'iodure d'un radical carburé (un éther iodhydrique), tel que l'iodure d'éthyle (éther iodhydrique), sur l'ammoniaque, ce qui donne l'iodhydrate d'un alcali primaire :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^4H^5I} + AzH^3 = \underset{\text{Iodure d'éthylammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}AzI};$$

ou sur un alcali primaire, ce qui donne un alcali secondaire :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^4H^5I} + \underset{\text{Éthylammine.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Iodure de diéthylammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}AzI},$$

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{C^2H^3I} + \underset{\text{Éthylammine.}}{\left.\begin{matrix}C,H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Iodure de méthyléthylammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\ C^4H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}AzI};$$

ou enfin sur un alcali secondaire, ce qui donne un alcali tertiaire :

$$C^4H^5I + \underset{\text{Diéthylammine.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Iodure de triéthylammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\}AzI}.$$

M. Hofmann soumit la triéthylammine, base tertiaire, à l'action de l'iodure d'éthyle.

En chauffant le mélange des deux corps desséchés, il vit une réaction énergique se produire, et le liquide se solidifier en refroidissant, par suite de la for-

mation d'une masse de cristaux blancs, anhydres, solubles dans l'eau, et répondant à la formule $C^{16}H^{20}AzI$; ce qui montre que ces cristaux résultent d'une combinaison directe de triéthylammine et d'iodure d'éthyle :

$$\underset{\text{Triéthylammine.}}{C^{12}H^{15}Az} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^{4}H^{5}I} = C^{16}H^{20}AzI.$$

Il essaya l'action de la potasse sur ce corps, et vit qu'elle n'agissait ni à froid ni à chaud. Mais, tandis qu'on ne peut ainsi en séparer l'iode par les alcalis, comme pour les iodhydrates des alcalis primaires, secondaires, tertiaires, ou comme pour l'iodhydrate d'ammoniaque, on peut le séparer avec la plus grande facilité par les sels d'argent. En effet, le nitrate, le sulfate, l'oxyde d'argent, se comportent, avec ce composé ioduré, exactement comme avec l'iodure de potassium ou de sodium. Si l'on ajoute du nitrate d'argent à une dissolution de l'iodure, l'iodure d'argent se précipite tout de suite, et un nitrate reste dans la dissolution, nitrate cristallisable en aiguilles déliquescentes. Il en est de même avec le sulfate, et dans ces deux cas la dissolution reste neutre. Si l'on met en digestion la dissolution de l'iodure avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, la dissolution devient alcaline et il se forme de l'iodure d'argent ; il en est de même par l'action de la baryte sur le sulfate, le sulfate de baryte étant précipité. Ces réactions montrent une analogie frappante entre le nouvel iodure et les iodures métalliques, surtout ceux des métaux alcalins. En effet, le groupe moléculaire, combiné avec l'iode dans l'iodure obtenu, se comporte comme le sodium ou le potassium ; ce groupe moléculaire peut être considéré comme de l'ammonium dans lequel tout l'hydrogène est remplacé par une proportion équivalente d'éthyle :

$$\underset{\text{Ammonium.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,} \qquad \underset{\text{Tétréthylammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az} = C^{16}H^{20}Az.$$

Le nouveau composé cristallin doit être considéré comme de l'iodure de tétréthylammonium.

L'oxyde mis en liberté en traitant ce corps par l'oxyde d'argent présente une nature fortement alcaline ; il est doué d'une grande causticité ; il saponifie les éthers et précipite les oxydes des sels métalliques ; desséché dans le vide, il cristallise en aiguilles extrêmement déliquescentes et attirant avec avidité l'acide carbonique ; ces cristaux, maintenus dans le vide, perdent de l'eau. Le résidu est l'hydrate

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}AzO,HO,$$

qui est analogue à l'hydrate de potasse KOHO.

On voit quelles analogies les propriétés de ce corps présentent avec celles de la potasse.

M. Hofmann a obtenu aussi, par l'action de l'iodure de méthyle sur la triéthylammine et sur la diéthylamylammine, de l'iodure d'éthyle sur la diéthylaniline, les iodures de méthyltriéthylammonium, de méthyldiéthylamylammonium, de triéthylphénylammonium :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} AzI, \quad \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} AzI, \quad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}\right\} AzI.$$

On peut de même préparer avec ces iodures des oxydes présentant les propriétés de l'oxyde de triéthylammonium.

« En concluant, dit M. Hofmann, il ne peut être déplacé de considérer combien les recherches précédentes attaquent les idées reçues relativement à la constitution des sels ammoniacaux. Sans reproduire tous les arguments avancés par les partisans des nombreuses théories, nous pouvons rappeler ici qu'indépendamment de l'impossibilité d'isoler l'ammonium lui-même, l'instabilité de son oxyde a été tout de suite ajoutée, comme une des objections les plus importantes, contre la théorie de l'ammonium, suggérée primitivement par Ampère et élaborée ensuite par Berzelius. Il mérite d'être noté que Berzelius établit expressément qu'il considère la dissolution du gaz ammoniac comme une dissolution aqueuse de l'oxyde d'ammonium hydraté.

» Cette idée, qui n'est qu'une conclusion logique de la généralisation des faits, est ébranlée, jusqu'à un certain point, par les caractères physiques et chimiques de cette dissolution. Chacun sait que, même à la température ordinaire, ce liquide se dédouble en eau et en ammoniaque, tandis qu'il présente le caractère de cette dernière d'une manière si prononcée, qu'il est difficile d'admettre que l'ammoniaque ait subi un changement aussi essentiel que doit l'être sa transformation en oxyde d'ammonium.

» Dans ces circonstances, quelque intérêt est attaché à la découverte d'une série de bases composées, correspondant dans leur composition à l'oxyde d'ammonium hydraté, dont elles diffèrent seulement en ce qu'elles contiennent du méthyle, de l'éthyle et de l'amyle au lieu d'hydrogène. Nous trouvons ici une différence très marquée entre les propriétés des ammoniaques composées et celles des oxydes d'ammonium. Dans les derniers, nous n'observons plus aucun trait qui puisse trahir positivement la présence des premières ; toutes leurs habitudes, leur volatilité, leur odeur, leur goût, etc., sont complètement changés ; il y a une différence, entre les deux groupes, qui n'est pas inférieure à celle qui existe entre la potasse et l'ammoniaque. Les dissolutions des nouveaux oxydes peuvent être portées à l'ébullition pendant plusieurs heures, sans qu'il se dégage la plus petite quantité d'ammoniaque correspondante. Quelques-uns de ces oxydes, contenant plus ou moins d'eau de constitution ou de cristallisation, peuvent être obtenus actuellement à l'état solide. Il est évident que les arguments mentionnés ci-dessus comme allégués en réfutation de la théorie

de l'ammonium, ne peuvent être élevés contre les ammoniums composés. Mais qui pourrait nier le parallélisme de ces substances avec le type Berzelius, avec l'oxyde d'ammonium? »

Il est probable que l'oxyde d'ammonium, AzH^4O, doit exister réellement en solution, bien qu'il soit très instable. En fait, on connaît l'hydrate $AzH^3,2HO$, qui peut cristalliser dans un mélange réfrigérant. On peut le regarder comme un hydrate d'oxyde d'ammonium AzH^4O. Il correspond probablement à l'hydrate de potasse KOHO, ou à l'hydrate de tétréthylammonium :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az\,HO.$$

Mais si l'existence des alcalis quaternaires est un argument en faveur de l'existence du groupe AzH^4, il faut reconnaître cependant qu'au contraire ce n'est pas une raison de penser que le groupe AzH^4, si on l'isole jamais, doive avoir l'aspect métallique. Il doit exister en effet un nombre indéfini d'ammoniums composés, tels que le tétréthylammonium, correspondant à toutes les combinaisons que l'on peut faire en associant quatre radicaux carburés identiques ou différents ; le nombre, comme on le voit, en est infini. Il faut y joindre les ammoniums composés, qui correspondent aux ammoniaques primaires, secondaires, tertiaires, nombre qui est lui-même indéfini, ainsi que nous l'avons vu.

Il n'est pas probable qu'il existe ainsi une infinité de corps doués de l'aspect métallique et correspondant à chacun des alcalis artificiels ou naturels, en nombre infini, que l'on peut former dans les laboratoires et que l'on trouve dans la nature, car les derniers peuvent être rattachés aux premiers ; ils forment des sels à la façon de l'ammoniaque, et l'on peut leur appliquer de la même manière les mêmes théories.

§ 7. — ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SELS MÉTALLIQUES

La théorie de l'ammonium semble aussi expliquer l'existence de certaines combinaisons fort nombreuses obtenues par l'action de l'ammoniaque sur les sels métalliques, que nous étudierons en même temps que les divers métaux, et que l'on peut considérer comme des sels de l'ammonium dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs équivalents de métaux.

C'est ainsi que l''on connaît sous des noms variés :

Le chlorure et nitrate de platinammonium :

$$PtCl,AzH^3; \quad PtOAzO^5,AzH^3,$$

formules que l'on peut écrire :

$$\left.\begin{matrix}Pt\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} AzCl, \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}Pt\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} AzO,AzO^5;$$

Le sulfate d'argent-ammonium, $AgOSO^3,AzH^3$ ou

$$\left.\begin{matrix}Ag\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} AzO,SO^3;$$

Le chlorure de cuprammonium, $CuCl,AzH^3$ ou

$$\left.\begin{matrix}Cu\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} AzCl;$$

Le chlorure de mercurammonium $HgCl,AzH^3$ ou

$$\left.\begin{matrix}Hg\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} AzCl;$$

Le chlorure de dimercurammonium (précipité blanc) Hg^2Cl,AzH^2 ou

$$\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\\H\\H\end{matrix}\right\} AzCl;$$

et une combinaison du chlorure de mercure avec du chlorure de tétramercurammonium.

$$\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\\Hg\\Hg\end{matrix}\right\} AzCl,HgCl;$$

Il existe encore un assez grand nombre de composés métalliques contenant plus de 2 équivalents d'ammoniaque. Ils peuvent encore être considérés comme dérivés de l'ammonium. Lorsque l'ammoniaque se joint à un composé contenant de l'hydrogène, on peut en effet admettre que de l'ammonium vient se substituer à de l'hydrogène (Graham).

Tels sont les sels suivants, que l'on peut considérer comme des sels d'am-

monium dont une partie de l'hydrogène a été remplacée par un métal et par de l'ammonium :

$$PtCl,2AzH^3, \quad PtO,AzO^5,2AzH^3,$$
$$CuO,SO^3,2AzH^3,$$
$$AgO,AzO^5,2AzH^3, \quad AgO,AzO^5,3AzH^3,$$

dont on peut écrire les formules de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix} Pt \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzCl, \quad \left.\begin{matrix} Pt \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO,AzO^5,$$

$$\left.\begin{matrix} Cu \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO,SO^3,$$

$$\left.\begin{matrix} Ag \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO,AzO^5, \quad \left.\begin{matrix} Ag \\ AzH^4 \\ AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} AzO,AzO^5.$$

Ces formules expliquent de la sorte la formation de ces sels contenant de l'ammoniaque, qui semble fixée sur le métal en dehors des règles connues de la saturation des acides. Nous pensons que l'on peut expliquer ainsi l'aptitude du gaz ammoniac à se combiner avec les sels métalliques, et que l'on peut étendre les explications précédentes aux composés nombreux qui se forment par suite de l'absorption de l'ammoniaque par un grand nombre de sels, le chlorure de calcium, par exemple. Ces composés seraient formés, non par addition, mais par substitution.

On décrira ces composés à la suite de chaque métal; mais il était utile d'en donner ici un aperçu général.

Absorption de l'ammoniaque par les sels. — Pour donner une idée de la facilité avec laquelle l'ammoniaque peut se combiner aux sels anhydres, nous donnons ici les proportions de gaz qui sont absorbées à la température ordinaire par divers sels anhydres. Ces proportions ont été déterminées par H. Rose (*Annales de chim. et de phys.*, t. XVII, p. 47) en faisant passer de l'ammoniaque sèche sur les sels anhydres jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'augmentation de poids (les augmentations de poids déterminées ont été un peu plus petites qu'elles n'étaient réellement, l'appareil étant plein d'air atmosphérique avant l'expérience et plein de gaz ammoniac après l'expérience).

SULFATES ANHYDRES ET AMMONIAQUE

	Poids d'ammoniaque absorbée par 100 parties de sulfate. Trouvé.	Calculé.	Formules.
Ammoniaque et sulfate de manganèse...	43,68	45,30	$S^2O^6,2MnO,4AzH^3$
— — zinc.........	51,22	53,37	$S^2O^6,2ZnO,5AzH^3$
— — cuivre.......	53,20	53,77	$S^2O^6,2CuO,5AzH^3$
— — nickel.......	65,91	66,27	$S^2O^6,2NiO,6AzH^3$
— — cobalt.......	66,48	66,33	$S^2O^6,2CoO,6AzH^3$
— — cadmium.....	48,69	49,56	$S^2O^6,2CdO,6AzH^3$
— — argent.......	11,82	10,99	$S^2O^6,2AgO,AzH^3$ (1)

Il ne se produit pas ainsi une simple condensation de l'ammoniaque par les sels métalliques, analogue à l'absorption de certains gaz par le charbon, mais de véritables combinaisons. C'est ainsi que M. Isambert (*C. rend.*, t. LXX, p. 456) a constaté que les sulfates ammoniacaux de zinc et de cadmium, $S^2O^6,2ZnO,5AzH^3$ et $S^2O^6,2CdO,6AzH^3$, ont, à une température constante, une tension de dissociation constante, ce qui caractérise les combinaisons définies susceptibles de dissociation. Le sel de cadmium, en particulier, fournit aussi un composé ayant pour formule CdO,SO^3,AzH^3 et qui ne se détruit pas à la température de 100 degrés. Du reste, les composés obtenus par H. Rose correspondent à la saturation des sels métalliques par l'ammoniaque, sous la pression atmosphérique, et il est certain qu'il doit en exister encore un grand nombre d'autres, les uns contenant moins d'ammoniaque que les précédents, et ayant une tension de dissociation inférieure à la pression atmosphérique, les autres contenant plus d'ammoniaque, ayant une tension de dissociation supérieure à la pression atmosphérique, et que l'on obtiendrait en soumettant les sels métalliques à l'action du gaz ammoniac comprimé, et en refroidissant.

On peut encore expliquer, de même par des substitutions de l'ammonium, la formation de ces corps dans lesquels l'acide est combiné à un nombre plus ou moins considérable d'équivalents d'ammoniaque.

La formule du sulfate d'ammoniaque pouvant s'écrire :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}AzO\\\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}AzO\end{matrix}\right\}S^2O^6,$$

(1) Le sulfate de magnésie n'a pas absorbé d'ammoniaque.

les formules de ces sels deviendront :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Mn\\AzH^4\\H\\H\end{matrix}\right\}AzO\\\left.\begin{matrix}H\\H\\AzH^4\\Mn\end{matrix}\right\}AzO\end{matrix}\right\}S^2O^6;\quad\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Zn\\AzH^4\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}AzO\\\left.\begin{matrix}H\\H\\AzH^4\\Zn\end{matrix}\right\}AzO\end{matrix}\right\}S^2O^6;\quad\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Ni\\AzH^4\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}AzO\\\left.\begin{matrix}H\\AzH^4\\AzH^4\\Ni\end{matrix}\right\}AzO\end{matrix}\right\}S^2O^6;\quad\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Ag\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}AzO\\AgO\end{matrix}\right\}S^2O^6,\ \text{etc.}$$

On conçoit même la possibilité de corps isomères répondant à une même composition.

NITRATES ANHYDRES ET AMMONIAQUE

	Poids d'ammoniaque absorbée par 100 parties de nitrate. Trouvé.	Calculé.	Formule.
Ammoniaque et nitrate d'argent.....	29,55	30,21	$AzO^5AgO,3AzH^3$ (1)

Cette formule peut s'écrire :

$$\left.\begin{matrix}Ag\\AzH^4\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}AzO,AzO^5.$$

CHLORURES, BROMURES, IODURES ANHYDRES ET AMMONIAQUE

	Poids d'ammoniaque absorbée par 100 parties de chlorure. Trouvé.	Calculé.	Formules.
Ammoniaque et chlorure de calcium.......	118,96	122,80	$CaCl,4AzH^3$
— — strontium (2)...	84,52	86,68	$StCl,4AzH^3$
— — cuivre........	73,70	76,74	$CuCl,3AzH^3$
— — nickel........	74,84	79,20	$NiCl,3AzH^3$
— — cobalt........	52,43	52,84	$CoCl,2AzH^3$
— — plomb........	9,31	10,69	$PbCl,AzH^3$
— — argent........	17,91	17,91	$2AgCl,3AzH^3$
— bichlorure de mercure.....	6,80	6,27	$2HgCl,AzH^3$
— protochlorure d'antimoine..	8,19	7,29 (3)	$SbCl^3,AzH^3$
— perbromure de mercure....	3,41 (4)	4,78	$2HgBr,AzH^3$
— periodure de mercure......	7,01	7,54	HgI,AzH^3

M. Isambert (*C. rend.*, t. LXVI, p. 1259) a aussi établi, de la même manière

(1) Les nitrates de soude, de baryte, n'ont pas absorbé d'ammoniaque.
(2) Les chlorures de sodium et de baryum n'absorbent pas trace d'ammoniaque.
(3) Le dosage, dans ce cas et le précédent, a été fait non d'après l'augmentation du poids, mais par un dosage de Cl sur le composé final.
(4) L'absorption est très lente et n'a pas été probablement terminée (H. Rose).

que pour les sulfates ammoniacaux, l'existence réelle du chlorure d'argent ammoniacal $2AgCl,3AzH^3$, ainsi que d'un autre, $AgCl,3AzH^3$, qui ne peut exister à la température ordinaire, sous la pression atmosphérique, sa tension de dissociation étant, à cette température, voisine de la pression atmosphérique; il a aussi établi de même l'existence du chlorure de calcium ammoniacal $CaCl,4AzH^3$, et en outre des chlorures : $CaCl,2AzH^3$ et $CaCl,AzH^3$, de l'iodure de calcium ammoniacal $CaI,3AzH^3$.

Les formules précédentes pourront encore s'écrire :

$$\left.\begin{array}{c}AzH^4\\AzH^4\\AzH^4\end{array}\right\}AzCl;\quad \left.\begin{array}{c}Cu\\AzH^4\\AzH^4\\H\end{array}\right\}AzCl;\quad \left.\begin{array}{c}Co\\AzH^4\\H\\H\end{array}\right\}AzCl;\quad \left.\begin{array}{c}Pb\\H\\H\\H\end{array}\right\}AzCl;$$

$$\left.\begin{array}{c}Ag\\AzH^4\\H\\H\end{array}\right\}AzCl+\left.\begin{array}{c}Ag\\H\\H\\H\end{array}\right\}AzCl;\quad \left.\begin{array}{c}Hg\\H\\H\\H\end{array}\right\}AzCl+HgCl;\quad \left.\begin{array}{c}SbCl^2\\H\\H\\H\end{array}\right\}AzCl.$$

— Tels sont les sels que l'on peut former par voie sèche. Les sels cités plus haut contiennent, ainsi que nous l'avons dit pour les combinaisons des sulfates anhydres avec l'ammoniaque, la quantité maximum d'ammoniaque que l'on peut fixer directement sur les chlorures, à la température et sous la pression ordinaire; mais il doit encore en exister un grand nombre d'autres, les uns contenant moins d'ammoniaque, les autres en contenant davantage, et ne pouvant être obtenus qu'avec l'ammoniaque comprimée, ou en refroidissant.

Les composés obtenus par H. Rose dégagent pour la plupart de l'ammoniaque à la température ordinaire ou à une température plus ou moins élevée; c'est ainsi que, tandis que le periodure de mercure ammoniacal perd toute son ammoniaque en quelques heures à la température ordinaire, les combinaisons du perchlorure et du perbromure de mercure avec l'ammoniaque ne dégagent pas ce gaz, même à chaud.

En général, l'action de l'eau paraît leur faire subir des transformations; l'eau s'emparant d'une partie de l'ammoniaque, et celle-ci, dans certains cas, précipitant une partie ou la totalité du métal à l'état d'oxyde. Souvent aussi il se forme de nouveaux composés, formés par la combinaison des sels métalliques, avec l'ammoniaque et un nombre plus ou moins considérable d'équivalents d'eau.

On peut en effet obtenir d'autres combinaisons des sels métalliques avec l'ammoniaque par voie humide; dans ce cas, ces combinaisons sont généralement hydratées. Tel est le sulfate de cuivre ammoniacal, dont les cristaux ont une composition représentée par la formule $S^2O^6,2CuO,4AzH^3,2HO$: on étudiera, à propos de chaque métal, ces divers composés, qui sont en nombre considérable. Leur formation peut encore s'interpréter de même. Il est probable qu'il en reste encore beaucoup à découvrir. Nous signalerons ici spécialement les sels de cobalt, qui en donnent un nombre considérable. Le premier de ces sels,

le chlorure roséocobaltique, a été découvert par Claudet et par Genth (1). M. Fremy en a obtenu une nombreuse et intéressante série (2) qui a été ensuite accrue par plusieurs savants, notamment MM. Künzel (3), Gibbs et Genth (4), Braun (5), Erdmann (6), Blomstrand (7), Vortmann (8), Jörgensen (9).

— Les sels ammoniacaux eux-mêmes se combinent aussi à l'ammoniaque et forment des combinaisons qui peuvent s'expliquer de même.

L'acide iodhydrique et l'ammoniaque, par exemple, peuvent s'unir en formant les composés suivants (Troost, *Compt. rend.*, t. XCII, p. 715) :

$$\begin{matrix}IH,AzH^3\\IH,2\,AzH^3\\IH,4\,AzH^3\\IH,7\,AzH^3\end{matrix}$$

Les formules des trois premiers pourront s'écrire :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}AzI,\qquad \left.\begin{matrix}AzH^4\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}AzI,\qquad \left.\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}AzI\,;$$

et celle du quatrième :

$$\left.\begin{matrix}AzH^3(AzH^4)\\AzH^3(AzH^4)\\AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}AzI.$$

ce corps se formant par suite de doubles substitutions de l'ammonium à l'hydrogène.

Il est probable (Troost) que la série de ces combinaisons de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque ne se borne pas là, le dernier de ces corps ne pouvant, sous la pression atmosphérique, exister qu'à des températures très basses ; il est probable qu'on en obtiendrait de nouveaux, si l'on pouvait atteindre et maintenir des températures encore plus faibles.

(1) *Philos. Mag.*, 4e sér., t. II, p. 253, et *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 275.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. XXXV, p. 257.
(3) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 209.
(4) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CIV, p. 150; *Jahresb.*, 1857, 227; *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1870, p. 42; 1871, p. 790; 1873, p. 830.
(5) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXII, p. 33; t. CXXXVIII, p. 109; t. CXLII, p. 50.
(6) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCVII, p. 385.
(7) *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., t. III, p. 206.
(8) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1877, p. 1451.
(9) *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., t. XVIII, p. 209; t. XXIII, p. 227.

— De même l'azotate d'ammoniaque peut former avec l'ammoniaque la combinaison :

$$2\,(AzO^5,HOAzH^3) + 3\,AzH^3,$$

que l'on peut regarder comme un sel double :

$$\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \\ AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} AzO,AzO^5 + AzO^5HO,AzH^3.$$

Le sel

$$\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \\ AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} AzO,AzO^5$$

paraît, du reste, exister à une très basse température (Troost).

§ 8. — CONDENSATION DE L'AMMONIAQUE

Nous avons vu, dans plusieurs exemples, comment l'ammonium peut se substituer à l'hydrogène dans un composé ammoniacal. De nouveaux équivalents d'ammonium peuvent se substituer à leur tour à l'hydrogène de l'ammonium substitué, et ainsi de suite. On voit que l'on peut ainsi condenser l'ammoniaque d'une façon indéfinie ; les composés successifs ainsi formés différeront les uns des autres par AzH^3. Mais on est arrêté, dans les divers cas, par la difficulté, de plus en plus grande, que l'on éprouve à opérer sous des pressions de plus en plus considérables et à des températures de plus en plus basses, les tensions de dissociation de ces composés polyammoniacaux augmentant très rapidement avec le nombre d'équivalents d'ammoniaque fixés sur le sel primitif.

On peut aussi concevoir, dans les composés de ce genre, un grand nombre d'isoméries possibles, ainsi que nous l'avons dit plus haut. C'est ainsi que l'on peut concevoir des sels formés par les deux ammoniums substitués :

$$\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az, \qquad \left.\begin{matrix} AzH^3(AzH^4) \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

ayant une même composition chimique et isomères. Mais l'expérience n'a encore donné dans ce sens aucun résultat.

Il ne faut pas oublier, du reste, que dans la plupart des composés ammonia-

caux cités plus haut, on peut, avec H. Rose, admettre, indépendamment de la théorie de l'ammonium, que l'ammoniaque fixée par addition sur les sels métalliques joue simplement un rôle analogue à l'eau d'hydratation dans les sels. C'est ainsi que le sulfate de cuivre ammoniacal obtenu par voie humide, $S^2O^6 2CuO,4AzH^3,2HO$, peut être considéré comme dérivé du sulfate de cuivre ammoniacal obtenu par voie sèche, $S^2O^6,2CuO,5AzH^3$, par la substitution de $2HO$ à AzH^3, c'est-à-dire par la substitution de 4 volumes de vapeur d'eau à 4 volumes d'ammoniaque. Cependant il faut observer que l'ammoniaque ne paraît pas jouer, dans certains de ces composés, un rôle identique à celui de l'eau d'hydratation, car l'ammoniaque ne peut y être chassée que par une élévation de température considérable; les autres composés présentent des stabilités qui vont en décroissant d'une façon progressive jusqu'à celle des produits les plus instables.

Nous avons vu, du reste, qu'il existe plusieurs composés qui ne sont pas formés par une simple addition de l'ammoniaque, mais dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'hydrogène de cette dernière sont remplacés par des métaux, et où l'on retrouve bien le type ammonium.

Enfin la manière dont un grand nombre de ces sels ammoniacaux se forment par voie humide donne à penser que ces sels peuvent ne pas être considérés comme formés par une simple addition de l'ammoniaque au sel métallique primitif. Quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution d'un sel de zinc, de cadmium, d'argent, par exemple, les premières portions d'ammoniaque précipitent l'oxyde métallique, et il se forme un sel d'ammoniaque. C'est ainsi qu'avec le chlorure de zinc, on obtient d'abord de l'oxyde de zinc et du chlorure de potassium. Il faudrait admettre, dans cette hypothèse, que par l'action d'une nouvelle quantité d'ammoniaque, le chlorure de zinc se reproduit. Il est aussi naturel d'admettre que les chlorures de zinc ammoniacaux se forment par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'oxyde de zinc, dont l'oxygène forme de l'eau avec 1 équivalent de l'hydrogène de l'ammoniaque, et le métal se substitue à cet hydrogène d'après l'équation

$$ZnO + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} AzCl = \left.\begin{matrix}Zn\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} AzCl;$$

et sur l'ammoniaque, dont un ou plusieurs équivalents peuvent en outre se fixer sur l'hydrogène restant, ainsi que nous l'avons vu, pour former des combinaisons telles que les suivantes :

$$\left.\begin{matrix}Zn\\AzH^4\\H\\H\end{matrix}\right\} AzCl. \quad \left.\begin{matrix}Zn\\AzH^4\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\} AzCl, \text{ etc.}$$

§ 9. — RÉSUMÉ

Nous ne développerons pas davantage cette théorie de l'ammonium. Nous avons vu qu'elle peut être utile pour représenter la formation et la constitution des composés ammoniacaux. Les arguments que l'on peut trouver en sa faveur sont l'isomorphisme des sels d'ammoniaque et des sels de potassium et de sodium; la formation de l'amalgame d'ammonium; l'existence des ammoniaques composées quaternaires et leurs propriétés, qui les rapprochent, d'une manière si étroite, de la potasse et de la soude; les nombreuses combinaisons des sels et de l'ammoniaque que l'on peut rattacher à l'ammonium.

A la vérité on n'a pas encore isolé l'ammonium, et c'est là un reproche grave que l'on a fait à la théorie de l'ammonium. Et cependant, si l'on doit obtenir un jour un hydrure d'ammoniaque, ce sera probablement un corps fort instable, et dont la découverte n'ajoutera pas une grande certitude à cette théorie. Lorsqu'on soumet à l'électrolyse, avec des électrodes de platine, l'ammoniaque étendue au 1/10, on obtient sur la lame de platine un enduit noir, qui disparaît très vite après la cessation du courant, et qui a été annoncé comme étant de l'ammonium. Quoi qu'il en soit, il est clair que l'existence d'un corps de ce genre ne peut être invoqué comme un argument bien important en faveur de la théorie de l'ammonium.

Pour nous, nous regarderons comme une hypothèse fort acceptable l'existence d'un groupe AzH^4, sans admettre cependant que ce groupe, s'il existe réellement, ait l'apparence et les propriétés d'un métal (voy. page 19). Nous pensons qu'on peut, à très bon droit, faire figurer ce groupe dans les formules, lorsqu'on y trouve un avantage quelconque. Mais nous pensons qu'il est à peu près aussi simple d'écrire AzH^3HO que AzH^4O pour la formule de l'ammoniaque basique; de même nous écrirons la formule du chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3,HCl, plutôt que AzH^4Cl, parce que la première formule représente d'une manière immédiate le mode de formation et aussi le mode de décomposition de ce sel dans les réactions les plus usitées. Dans les formules rationnelles que l'on emploie en chimie, on doit, il nous semble, essayer de représenter le mode de formation et de décomposition des corps, bien plutôt que le groupement plus ou moins probable des éléments.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SELS AMMONIACAUX

§ 10. — Les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse et de soude. Ils sont solubles dans l'eau. Ils sont généralement incolores, ont une saveur légèrement piquante; ceux qui contiennent un acide faible, comme l'acide carbonique ou l'acide sulfhydrique, ont une odeur ammoniacale.

La chaleur volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux; ceux dont les acides sont gazeux, tels que le chlorhydrate d'ammoniaque, peuvent être subli-

més sans altération; ceux dont les acides sont volatils, tels que le sulfate, l'azotate, l'azotite d'ammoniaque, sont décomposés d'une manière plus ou moins complète. Quand l'acide est fixe, comme dans les phosphate, borate d'ammoniaque, l'acide reste comme résidu et l'ammoniaque se volatilise.

§ 11. — DE L'ÉTAT DES VAPEURS DES SELS AMMONIACAUX

Les densités de vapeur des sels d'ammoniaque que l'on peut volatiliser présentent des anomalies.

On sait que si l'on prend pour unité le volume occupé par un équivalent, soit un gramme d'hydrogène, les volumes occupés, dans les mêmes conditions de température et de pression, par un équivalent des corps simples, est égal à 1 ou à 2, que le volume occupé par la plupart des corps composés est égal à 2 ou à 4. On connaît cependant un certain nombre de corps dont l'équivalent occupe un volume égal à 8. Les sels ammoniacaux volatils sont de ce nombre. C'est ainsi que M. Bineau constata, dans une thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, que le sulfhydrate d'ammoniaque vaporisé contient la moitié de son volume d'ammoniaque, la moitié d'acide sulfhydrique ; il trouva des résultats analogues pour le tellurhydrate, le cyanhydrate et le chlorhydrate d'ammoniaque. Il en conclut que les vapeurs de ces sels sont formées par volumes égaux d'hydracide gazeux et de gaz ammoniac unis sans condensation, ou qu'ils se décomposent en se vaporisant. Il trouva les mêmes résultats pour le bromhydrate et l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, sels analogues aux sels ammoniacaux. Il constata de même que la densité de vapeur du carbonate d'ammoniaque anhydre (carbamate d'ammoniaque), combinaison de 2 volumes d'acide carbonique avec 4 volumes d'ammoniaque anhydres, était la même que la densité d'un mélange de ces deux gaz fait dans les mêmes proportions de volume.

Comme dans la plupart de ces cas, les densités de vapeur des sels ammoniacaux ont donné lieu à de longues discussions. Ainsi que nous venons de le dire, deux hypothèses sont en présence : Ou bien les sels ammoniacaux occupent réellement un volume égal à 8 ; par exemple, le chlorhydrate d'ammoniaque serait formé à l'état de vapeur par 4 volumes d'acide chlorhydrique unis sans condensation à quatre volumes d'ammoniaque; le carbonate d'ammoniaque anhydre aurait de même un équivalent en volume égal à 6. Ou bien ces sels ne peuvent exister à l'état de vapeur, et leurs éléments se séparent *d'une manière complète* dès qu'ils reprennent l'état gazeux.

Nous allons résumer ici les diverses expériences qui ont été exécutées pour décider cette question.

Expériences de Sainte-Claire Deville. — Deville a soutenu que les sels ammoniacaux existent réellement à l'état de vapeur et occupent un volume égal à 8. Nous donnons ici un abrégé de ses recherches, qu'il a exposées en 1864 à la Société chimique.

Voici d'abord le tableau des densités de vapeur des sels ammoniacaux et de

quelques autres, d'après MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost. Ces densités correspondent à 8 volumes.

	Températures.	Densités observées.	Densités calculées.
Chlorhydrate d'ammoniaque........	350°	1,01	0,93
— —	1040	1,00	»
Bromhydrate d'ammoniaque........	440	1,67	1,70
— —	860	1,71	»
Iodhydrate d'ammoniaque..........	440	2,59	2,50
— —	860	2,78	»
Bisulfhydrate d'ammoniaque........	56,7	0,89	0,88
Cyanhydrate d'ammoniaque.........	100	0,79	0,76
Chlorhydrate d'éthylammine........	350	1,44	1,41
— d'aniline.............	350	2,19	1,83
Chlorure d'ammonium et de mercure.	440	3,50	3,25

A 350 degrés, le chlorhydrate d'ammoniaque est à quelques degrés à peine au-dessus de son point d'ébullition. On voit que, depuis cette température jusqu'à 1040 degrés (1), sa densité de vapeur ne varie pas. Cette densité de vapeur correspond, comme on le voit, à 8 volumes. Mais on peut objecter que dès sa vaporisation, le chlorhydrate d'ammoniaque s'est décomposé en acide chlorhydrique et en gaz ammoniac, ce qui pourrait expliquer la densité trouvée, 4 volumes de chlorhydrate d'ammoniaque donnant, par suite de cette décomposition, 4 volumes d'acide chlorhydrique et 4 volumes de gaz ammoniac.

Deville crut pouvoir répondre à cette objection au moyen des deux expériences qui suivent :

Première expérience. — Deux tubes de porcelaine, l'un bouché à l'une de ses extrémités qui plonge dans le feu et contenant du sel ammoniac, l'autre ouvert à ses deux bouts et traversé par un courant d'ammoniaque, chauffés tous les deux côte à côte dans un même fourneau, ont été portés peu à peu à une température de 1100 degrés environ.

Pendant que la vapeur du sel ammoniac ne décelait aucune trace de décomposition, les gaz sortant du tube de porcelaine traversé par l'ammoniaque contenaient :

Ammoniaque non décomposée...........	53,2
Azote et hydrogène....................	46,8
	100,0

On voit qu'une fraction importante du gaz ammoniac a été ainsi décomposée, dans les mêmes conditions où le chlorhydrate d'ammoniaque restait intact.

(1) Dans cet intervalle de température, on n'observe pas de décomposition sensible du sel en azote et hydrogène.

Ce n'est qu'à partir de 1100 degrés environ que le tube à sel ammoniac a laissé dégager les gaz hydrogène et azote. A cette température, près des trois quarts du gaz ammoniac sont décomposés.

On en conclut que le sel ammoniac, au-dessous de 1000 degrés, ne se dédouble pas en acide chlorhydrique et ammoniaque, car alors l'ammoniaque ne pourrait échapper elle-même à la décomposition, et le phénomène serait très facile à constater et à mesurer. Deville a en effet constaté que le chlorhydrate d'ammoniaque ne pourrait se reproduire par refroidissement après la décomposition de l'ammoniaque en ses éléments. Ce sel, en effet, ne se produit pas lorsqu'on met en présence de l'azote, de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique, à chaud, même en présence de la mousse de platine.

Il est vrai, ainsi que l'a montré M. Than, qu'un mélange d'ammoniaque et d'un gaz inerte se décompose moins facilement que le gaz ammoniac pur; de sorte que l'on pourrait penser que la présence de l'acide chlorhydrique s'oppose à la décomposition de l'ammoniaque, dans l'expérience précédente. Mais il résulte des déterminations mêmes de M. Than que l'influence de l'acide chlorhydrique ne pourrait annuler, ni même masquer les effets de la décomposition de l'ammoniaque.

— MM. Cannizzaro, Hermann Kopp, et d'autres chimistes, se sont appuyés aussi sur les propres expériences de dissociation de Deville, pour supposer que tout corps qui représente 8 volumes de vapeur peut être considéré comme entièrement décomposé en ses éléments au moment où l'on a pris sa densité de vapeur.

Peu de temps après l'expérience de Deville, M. Pébal (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 199) crut pouvoir nier les conclusions de ce dernier. Il montra par des expériences de diffusion que le chlorhydrate d'ammoniaque éprouvait une dissociation, et qu'on pouvait constater dans sa vapeur la présence de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque. Il chauffa ce sel dans un appareil traversé dans toutes ses parties par un courant d'hydrogène. Une cloison perméable, formée par un tampon d'amiante, séparait l'appareil en deux parties, et permit de constater, au moyen d'un papier de tournesol, la présence de l'acide chlorhydrique dans une de ses parties, et de l'ammoniaque dans l'autre.

En réalité, cette expérience ne prouve rien autre chose que la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque. Il ne suffit pas de montrer, comme on l'a fait souvent, qu'un corps est dissocié, pour expliquer un volume de vapeur anormal. Il faut montrer qu'il est complètement décomposé. C'est ainsi que Deville a montré, par des expériences de diffusion, que l'eau, dont l'équivalent en volume est égal à 2, commence à se dissocier à la température de 1000 degrés, et cependant sa densité de vapeur n'en est pas affectée, parce que la proportion de matière réduite à ses éléments à cette température est négligeable par rapport à la masse totale; l'altération du chiffre de la densité déterminée par l'expérience rentre dans les erreurs de l'observation elle-même. En effet, en prenant la densité de la vapeur d'eau à 1157 degrés, MM. Deville et Troost l'ont trouvée égale à 0,65 au lieu de 0,62 qu'exige la théorie.

Si l'on élimine par un procédé quelconque, par la diffusion ou par un pro-

cédé chimique, un des éléments dissociés, il se produira une nouvelle séparation, et l'on pourra arriver ainsi à une décomposition complète, même lorsque la tension de dissociation est infiniment petite. C'est ainsi que Deville a retiré de la vapeur d'eau vers 1000 à 1200 degrés des quantités notables d'hydrogène et d'oxygène. Et cependant la quantité d'eau réduite à ses éléments *dans sa propre vapeur* ne diminue pas sensiblement sa densité de vapeur.

On ne peut tirer de l'expérience de M. Pébal que cette alternative : ou bien le chlorhydrate d'ammoniaque occupe volumes à l'état de vapeur, et sa dissociation est très limitée et ne donne naissance qu'à de petites quantités d'acide chlorhydrique ; ou bien on n'a plus affaire à une dissociation, mais à une décomposition complète : car s'il y avait une dissociation notable, la densité de vapeur trouvée par l'expérience serait intermédiaire entre celle qui correspond à 4 volumes et celle qui correspond à 8 volumes, ce qui n'est pas. Or l'expérience précédente de Deville empêche de s'arrêter à cette deuxième hypothèse.

Deuxième expérience. — Deville a effectué une deuxième expérience.

Si l'on admet que la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque correspond à 8 volumes, parce que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique se séparent *entièrement* quand le sel se volatilise, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique ne se combineront plus à cette température.

Deville fit arriver rapidement, dans une enceinte chauffée par la vapeur de mercure à la température de 350 degrés, deux courants gazeux de même vitesse, l'un d'acide chlorhydrique, l'autre d'ammoniaque. Un thermomètre à air était plongé dans l'appareil. On en ferma la tige au moment où l'équilibre de température se fut établi, et l'on constata que la température de l'enceinte avait été portée à 394°,5, malgré le refroidissement incessant causé par les vapeurs de mercure qui ramènent constamment à 350 degrés les parois de l'enceinte.

MM. Wanklyn et Robinson (*Comptes rendus*, t. LVI, p. 1239), ayant objecté que cette chaleur dégagée pouvait provenir d'une combinaison initiale des deux gaz introduits froids dans l'appareil, Deville refit l'expérience en chauffant les deux gaz à 360 degrés avant de les mélanger, en leur faisant traverser deux serpentins de verre soudés au ballon, le tout étant chauffé dans la vapeur de mercure. Il constata une élévation de température notable.

Cette expérience, dont les résultats furent cependant niés par M. Than (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 129), qui fit une expérience analogue, mais avec un appareil beaucoup moins précis, donne un résultat positif qui ne peut s'expliquer que par une combinaison au moins partielle de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque. Mais cependant on pourrait objecter, et c'est ce que fit M. Lieben (*Bulletin de la Société chim.*, t. III, p. 90), que souvent, lorsqu'une décomposition est opérée par la chaleur, et que les produits de cette décomposition ne sont pas enlevés à mesure qu'ils se forment, la décomposition n'est pas complète, qu'il reste toujours une faible portion de la matière indécomposée, et qu'il se produit un équilibre moléculaire. Or, si au lieu de décomposer un corps, on met en présence les produits de sa décomposition, le même équi-

libre tendra à se produire, la plus grande partie des corps mis en présence restant libres, mais une très petite fraction de leur masse entrant en combinaison avec dégagement de chaleur.

Bien que cette interprétation paraisse incertaine, vu les petites quantités d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque qui doivent se recombiner, d'après la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque qui correspond à 8 volumes, la deuxième expérience de Deville, faite sans déterminations numériques, peut paraître moins concluante que la première expérience, dans laquelle il a montré que le chlorhydrate d'ammoniaque ne donne pas d'azote et d'hydrogène aux températures où l'ammoniaque en donne sensiblement. Du reste, la seconde méthode de Deville est d'une application délicate, la masse gazeuse qui est en expérience étant extrêmement petite par rapport à celle de l'appareil thermométrique et de l'enceinte, qui est constamment refroidie à l'extérieur, et c'est ce qui explique l'insuccès de M. Than.

Autres sels ammoniacaux. — Les autres sels ammoniacaux dont les densités de vapeur ont été cités plus haut donnent encore d'autres arguments.

« Le cyanhydrate d'ammoniaque se forme à des températures où l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique sont tous les deux détruits par la chaleur, vers 1100 degrés au moins. Comment peut-on admettre qu'à 100 degrés, où sa vapeur représente 8 volumes, ce sel soit entièrement décomposé en acide cyanhydrique et ammoniaque?

» Le chlorure double de mercure et d'ammonium représente 8 volumes (8 volumes de chlorhydrate d'ammoniaque et 4 volumes de bichlorure de mercure condensés en 8 volumes). Comment peut-on supposer que sa vapeur prise à 440 degrés soit décomposée? Si cette décomposition avait lieu en ses éléments les plus simples, on aurait au moins les 12 volumes que la condensation normale réduit à 8.

» On obtient par l'expérience 8 volumes; donc le sel double n'est pas décomposé, donc le chlorhydrate d'ammoniaque lui-même n'est pas décomposé à 440 degrés. » (Deville, *Leçons sur la dissociation professées à la Société chimique en* 1864.)

— Nous devons dire cependant que les expériences de Deville sont loin d'avoir démontré d'une manière péremptoire que les sels ammoniacaux volatilisés ont bien réellement un équivalent en volume égal à 8.

M. Deville a observé un dégagement de chaleur par l'action du gaz acide chlorhydrique sur l'ammoniaque mis en présence l'un de l'autre à une température supérieure au point de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque. Il en a conclu que la vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque n'est pas un mélange de ces deux gaz, et, se fondant sur la densité de vapeur qu'il a trouvée pour ce corps, que les deux gaz se combinent presque en totalité à cette température. Cependant, comme l'a fait remarquer M. Wanklyn, la densité de vapeur observée par Deville à 350 degrés est égale à 1,01 (soit 14,64 par rapport à l'hydrogène), tandis qu'elle devrait être égale à 0,923 (soit 13,375 par rapport à l'hydrogène) pour 8 volumes. On pourrait conclure de ces chiffres, admis pour vrais, qu'à 360 degrés, 16 pour 100 seulement du sel ammoniac sont volatilisés à 360 de-

grés, en occupant 4 volumes, tandis que 83 pour 100 sont décomposés en leurs éléments, de manière à occuper 8 volumes.

Expériences de M. Marignac. — M. Marignac a cherché à déterminer, pour résoudre cette question, la chaleur de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque, cette volatilisation ne devant absorber, d'après lui, si elle est due à un simple changement d'état, qu'une quantité de chaleur comparable à celle qui est nécessaire pour produire cette même modification physique dans d'autres corps, et devant au contraire, si elle est accompagnée d'une décomposition chimique plus ou moins complète, exiger une quantité de chaleur bien plus considérable, peu différente de celle qui résulte de la combinaison chimique du gaz chlorhydrique et du gaz ammoniac. Ces deux quantités de chaleur seraient même égales, si la décomposition de la vapeur produite par le chlorhydrate d'ammoniaque était complète.

M. Marignac a cherché à déterminer approximativement cette chaleur de vaporisation qui ne peut être obtenue par les méthodes ordinaires, en déterminant le poids de sel ammoniac qui peut être réduit en vapeur par une source de chaleur déterminée. Il s'est servi d'un cylindre de fonte dans lequel étaient forées, symétriquement autour de l'axe, trois cavités destinées à recevoir, l'une un thermomètre à air, les deux autres la substance à volatiliser placée dans des tubes minces de verre ou d'argent, que l'on introduit au moment où le cylindre atteint une température déterminée, soit 500 degrés. On retire les tubes lorsque le thermomètre marque 420 degrés, par exemple. La perte de poids qu'ils ont subie fait connaître la quantité de matière volatilisée. D'autre part, l'étude de la marche du refroidissement de l'appareil faite par de nombreuses expériences, tantôt lorsqu'il ne renferme aucune substance dans son intérieur, tantôt lorsqu'une partie de sa chaleur est employée à chauffer et à volatiliser soit de l'eau, soit une autre substance volatile, permet de calculer avec quelque approximation la quantité de chaleur consommée intérieurement dans chaque cas.

En opérant ainsi pour le sel ammoniac, en employant une série de précautions que nous ne décrirons pas ici, M. Marignac a trouvé pour la chaleur de volatilisation pour 1 gramme, 706 calories, avec une probabilité que sa valeur réelle soit comprise entre 617 et 818. C'est un nombre peu inférieur à la chaleur de combinaison du gaz ammoniac et de l'acide chlorhydrique, qui est, d'après Favre et Silbermann, de 743,5 calories à la température ordinaire (1), et serait de 715 pour la température de 350 degrés.

Cette chaleur de vaporisation est beaucoup plus considérable que celle de tous les corps pour lesquels elle est connue, ainsi que le montre le tableau suivant :

(1) 794 calories d'après M. Berthelot.

	Chaleur de vaporisation (1).	
	Pour 1 gramme.	Pour le poids moléculaire.
	—	—
Éther	91,1	6741 calories.
Acide sulfureux	94,5	6048
Acide acétique	101,9	6114
Acide butyrique	114,9	10111
Alcool	208,3	9582
Esprit de bois	263,8	8441
Eau	537,0	9666
Tétrachlorure d'étain (2)	46,8	12149
Trichlorure de phosphore (2)	66,2	9220
Trichlorure d'arsenic (2)	69,7	12629
Sel ammoniac (minimum)	617,0	32948

M. Marignac conclut de la grandeur de ce nombre, et de sa concordance avec celui qui exprime la chaleur de combinaison du gaz ammoniac et du gaz acide chlorhydrique, que le sel ammoniac est réellement en grande partie décomposé en ses éléments, lorsqu'il se réduit en vapeur.

Expériences de M. Hortsmann. — M. Hortsmann (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 137) est arrivé par une méthode indirecte à des résultats analogues à ceux de M. Marignac.

Il a mesuré les tensions de vapeur de ce sel en le chauffant dans un tube de verre fermé par un bout, muni d'un thermomètre et communiquant avec une machine pneumatique d'une part, et un manomètre de l'autre. Il faisait varier la pression, et notait les températures auxquelles les vapeurs du chlorhydrate d'ammoniaque se condensaient sur le thermomètre. Ces tensions de vapeur peuvent être représentées par une courbe continue dont il a déterminé l'équation :

$$\log p = a + b\alpha^{\tau},$$

dans laquelle p représente la tension de vapeur du sel ammoniac :

$$a = 5{,}15790$$
$$\log b = 0{,}524394$$
$$\log \alpha = 0{,}9989266 - 1$$
$$\tau = t - 258{,}5$$

Or la théorie mécanique de la chaleur donne une relation entre la tension de vapeur et la chaleur de volatilisation, relation qui permet de calculer cette der-

(1) Quelques-uns des nombres de ce tableau que nous reproduisons tel qu'il est cité dans le mémoire de M. Marignac devraient être légèrement modifiés, mais ces modifications ne changent rien aux conclusions qu'on peut en tirer.

(2) Y compris la chaleur nécessaire pour élever leur température de zéro à leur point d'ébullition.

nière, lorsque l'on connaît la formule de la courbe des tensions de vapeur ; elle est représentée par l'équation

$$R = AT(s - \sigma)\frac{dp}{dt},$$

dans laquelle R représente la chaleur de volatilisation ; A, l'équivalent mécanique de la chaleur ; T, la température comptée à partir du zéro absolu ; σ et s, les volumes d'un gramme de la substance avant et après la volatilisation.

En admettant que le chlorhydrate d'ammoniaque est décomposé complètement en acide chlorhydrique et ammoniaque, en se réduisant en vapeur ou bien que sa vapeur occupe 8 volumes, on obtient, d'après l'équation précédente :

t degrés.	p mm.	$\frac{dp}{dt}$ mm.	R calories.
340	778,1	13,39	698,9
300	259,5	7,83	739,1
260	68,7	2,51	774,1
220	13,7	0,61	801,6

En réalité, la densité de vapeur du sel ammoniac étant supérieure à celle d'un mélange de gaz ammoniac et de gaz chlorhydrique (soit 0,925), il faut multiplier la chaleur de volatilisation par le rapport $\frac{0,925}{d}$ pour la réduire à la densité correspondante.

Ainsi la chaleur de vaporisation du sel ammoniac est plus grande que celle de tous les corps étudiés, et est presque égale à la chaleur dégagée par la combinaison de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

— Les résultats obtenus par MM. Marignac et Horstmann paraissent donc contraires à l'hypothèse admise par Deville sur l'état des vapeurs produites par le chlorhydrate d'ammoniaque. Peut-être cependant leur conclusion ne doit-elle pas être regardée comme absolument rigoureuse ; car il pourrait très bien se faire qu'un corps dont l'équivalent en volume est 8, absorbât pour se vaporiser une quantité de chaleur beaucoup plus considérable que les corps dont l'équivalent en volume est égal à 4. Il faudrait au moins pouvoir mesurer exactement la chaleur de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque, et montrer qu'elle est bien réellement égale à la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque par l'union du gaz ammoniac et de l'acide chlorhydrique, comme cela paraît avoir lieu pour les combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec les hydracides.

Expériences de M. Isambert sur le bisulfhydrate d'ammoniaque. — En supposant même que le chlorhydrate d'ammoniaque existe réellement à l'état de vapeur, et que sa vapeur occupe 8 volumes, il ne faudrait pas généraliser ce fait aux autres sels ammoniacaux.

C'est ainsi que des recherches récentes de M. Isambert montrent que le

bisulfhydrate d'ammoniaque, dont les vapeurs occupent un volume égal à 8, est décomposé réellement, et d'une manière complète, au-dessus de sa température de vaporisation.

Deville avait admis le contraire.

L'acide sulfhydrique, disait-il, forme avec l'ammoniaque deux composés, cristallisés et volatils :

Le sulfure d'ammonium, AzH^4S ;

Le sulfhydrate de sulfure d'ammonium, AzH^4,HS.

Le sulfure d'ammonium représente 4 volumes de vapeur, sa condensation est égale à 1/3. L'acide sulfhydrique et l'ammoniaque se combinent donc et restent combinés à la température (par exemple de 100 degrés) à laquelle on détermine sa densité de vapeur; d'où il conclut que si le sulfhydrate de sulfure d'ammonium AzH^4S,HS se décomposait à 100 degrés, il ne pourrait pas se séparer en ammoniaque et en acide sulfhydrique, dont le mélange correspondrait à 8 volumes, mais en sulfure d'ammonium AzH^4S et en acide sulfhydrique HS, représentant, l'un 4 volumes, l'autre 2 volumes; de sorte qu'on devrait trouver 6 volumes pour le volume occupé par la vapeur du sulfhydrate de sulfure d'ammonium.

Mais le fait sur lequel s'appuie Deville est inexact. Le sulfure d'ammonium ne donne pas 4 volumes de vapeur. M. Bineau avait déjà montré en 1839 (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXX, p. 261) que le sulfure d'ammonium que l'on peut préparer par l'action de l'acide sulfhydrique en excès sur l'ammoniaque à une basse température, n'existe plus à l'état de vapeur dès la température ordinaire.

Ce fait a été confirmé par plusieurs savants : si le sulfure d'ammonium existait à l'état de vapeur, et si cette vapeur occupait 4 volumes, sa formation par l'union de 4 volumes d'ammoniaque AzH^3 avec 2 volumes d'acide sulfhydrique HS aurait lieu avec contraction d'un tiers. M. Horstmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplément, t. VI, p. 74) a constaté que lorsqu'on mêle l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique dans des rapports quelconques à des températures de 50 à 80 degrés, on n'observe jamais de contraction, et qu'il n'y a pas par suite de combinaison.

M. G. Salet (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1080) est arrivé aux mêmes résultats.

Revenons à la constitution des vapeurs émises par le bisulfhydrate d'ammoniaque.

L'endosmose donne du gaz ammoniaque en excès dans le gaz qui a traversé la paroi poreuse, ce qui indique une décomposition au moins partielle de la vapeur du bisulfhydrate en ses éléments; mais il est impossible d'établir ainsi le degré de décomposition.

De même, lorsqu'on introduit du charbon purgé de gaz dans la vapeur du sulfhydrate d'ammoniaque, on constate que l'ammoniaque est absorbée dans une proportion beaucoup plus forte que l'hydrogène sulfuré; mais ce fait est encore du même ordre que le précédent.

M. Isambert (*Comptes rend.*, t. XCV, p. 1355) a essayé récemment d'établir expérimentalement la constitution des vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque par l'examen de leurs propriétés physiques.

Il a mesuré la compressibilité de la vapeur au voisinage de son point de saturation entre 35 et 40 degrés, les pressions variant de $0^m,720$ à $1^m,030$.

Les expériences de Regnault, pour une variation de pression de 1 à 2 atmosphères, ont donné $\frac{P_0V_0}{PV} = 1,01038$ pour l'acide sulfhydrique, 1,01881 pour le gaz ammoniac ; il en résulterait, pour le mélange des deux gaz à volumes égaux, une quantité légèrement inférieure à la moyenne 1,01482, car la pression propre à chaque gaz étant réduite à la moitié de sa valeur, le rapport $\frac{P_0V_0}{PV}$ se rapproche de l'unité et diminue. A la température de 35 à 40 degrés, il est même encore un peu diminué; ce coefficient doit être environ 1,01 vers 40 degrés.

D'autre part, les expériences de Bineau, Regnault, etc., et en dernier lieu celles de M. Herwig, ont établi que pour les vapeurs liquéfiables au voisinage du point de saturation, ce rapport croît rapidement et dépasse 1,10. Or M. Isambert a trouvé que pour la vapeur de bisulfhydrate d'ammoniaque, le terme $\frac{P_0V_0}{PV}$ varie entre 1,007 et 1,008. Il en conclut que cette vapeur se comporte comme un mélange de deux gaz, sans qu'on puisse admettre l'existence d'une proportion notable de bisulfhydrate non décomposé, et que le bisulfhydrate d'ammoniaque se vaporise en se séparant en ses deux éléments.

M. Isambert a aussi mesuré la chaleur de volatilisation du bisulfhydrate d'ammoniaque à des températures comprises entre 27 et 132 degrés et à des pressions variables. Les résultats obtenus se rapprochent beaucoup de 23000 calories, nombre donné par M. Berthelot pour la chaleur de formation du bisulfhydrate d'ammoniaque solide, en partant de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique gazeux.

On voit donc que la production directe du sulfhydrate, ou la condensation de sa vapeur, donnent le même nombre de calories. Il en résulte que si l'on fait agir l'un sur l'autre l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque, à la température de 33 degrés, de façon qu'il n'y ait pas de condensation, on ne doit observer aucune élévation de température. C'est ce qu'a constaté M. Isambert. Il faut donc admettre, d'après cette expérience, ou que les deux gaz ne se recombinent pas, ou que la chaleur de formation est nulle, hypothèse difficile à admettre, car le nombre 23000 est trop supérieur aux valeurs habituelles des chaleurs de vaporisation.

On voit que les mesures effectuées conduisent à conclure à une décomposition complète du bisulfhydrate d'ammoniaque au moment de sa vaporisation. Il serait à désirer que l'on pût faire des expériences analogues sur les autres sels ammoniacaux dont les vapeurs occupent 8 volumes.

Expériences de M. Isambert sur le carbamate d'ammoniaque. — M. Isambert (*Compt. rend.*, t. XCVI, p. 340) a obtenu des résultats analogues pour la vapeur du carbamate d'ammoniaque ou carbonate d'ammoniaque anhydre, com-

posé formé par l'union de 4 volumes d'ammoniaque avec 2 volumes d'acide carbonique gazeux.

Il a étudié la compressibilité de sa vapeur comme celle du bisulfhydrate d'ammoniaque, en déterminant, dans les conditions de l'expérience, l'effet de l'augmentation de pression sur les changements de volume de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Il a trouvé que le terme $\frac{P_0V_0}{PV}$ était voisin de 1 pour le premier, et pour le gaz ammoniac égal à 1,003 à 1,005. Il a trouvé de même pour le carbamate d'ammoniaque $\frac{P_0V_0}{P_1V_1}=1{,}004$ à 61 degrés, la pression variant de 540 à 800 millimètres, et $\frac{P_0V_0}{P_1V_1}=1{,}003$ à 62 degrés, la pression variant de 290 à 350 millimètres. On voit donc que les vapeurs du carbamate d'ammoniaque se comportent encore comme un mélange de gaz ammoniac et d'acide carbonique complètement séparés.

Ce résultat est encore d'accord avec les mesures thermiques. En effet, la formation du composé AzH^3+CO^2 correspond à un dégagement de 19 900 calories. M. Isambert, en volatilisant le carbonate anhydre d'ammoniaque, et condensant les vapeurs dans un serpentin plongé dans le calorimètre, a retrouvé très sensiblement le même nombre.

Ces résultats concordent avec les déterminations de M. Neumann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, CLX, p. 1).

En résumé, tout en admettant avec Deville (*Leçons professées à la Société chimique en* 1860, p. 225) qu'en laissant de côté toute hypothèse, il n'y a rien d'impossible à ce qu'un corps représente 8 et même 16 volumes de vapeur, lorsque sa molécule se complique, nous sommes obligés de reconnaître que certains sels ammoniacaux dont l'équivalent en volume est 8, paraissent entièrement décomposés par la volatilisation, et que la question est encore douteuse pour les autres.

§ 12. — ÉLECTROLYSE DES SELS AMMONIACAUX

L'électrolyse des sels ammoniacaux a lieu suivant les lois qui s'appliquent aux sels métalliques. On trouve au pôle positif l'acide et l'oxygène; l'ammoniaque et l'hydrogène, dans les proportions qui correspondent à l'ammonium, se rendent au pôle négatif.

M. Bourgoin (*Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 39) a étudié l'action du courant sur le sulfate neutre d'ammoniaque. La décomposition s'effectue rapidement et d'abondantes bulles gazeuses apparaissent aux deux pôles; en même temps la solution devient fortement acide au pôle positif et exhale l'odeur de l'ammoniaque à l'autre pôle. Si l'on dose l'acide et l'ammoniaque qui se rendent à chacun des deux pôles, on trouve que la proportion d'ammoniaque est un peu plus faible que celle qui correspond à l'acide mis en liberté.

M. Bourgoin s'est assuré que cette perte ne tient pas à une décomposition partielle de l'ammoniaque en azote et hydrogène, mais simplement à un entraînement mécanique par les gaz qui se rendent au pôle négatif ; en effet, il ne se dégage que de l'oxygène au pôle positif.

En résumé, le courant électrique décompose le sulfate d'ammoniaque d'après une équation analogue à la suivante :

$$SO^3AzH^4O = (SO^3 + O) + AzH^4.$$
Pôle positif. Pôle négatif.

Au pôle positif, l'acide sulfurique SO^3 se combine à l'eau, et il se dégage de l'oxygène ; au pôle négatif, l'ammoniaque se dissout et l'hydrogène se dégage.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES SELS AMMONIACAUX

§ 13. — L'ammoniaque, comme nous le verrons plus loin, se comporte en présence des acides comme une base énergique ; elle forme avec les acides tels que l'acide chlorhydrique, azotique, sulfurique, des sels sensiblement neutres aux réactifs colorés.

Le chlore décompose facilement les sels ammoniacaux, avec formation d'azote et d'acide chlorhydrique ; si le chlore est en excès, il se produit du chlorure d'azote.

Les amalgames des métaux alcalins réagissent sur les sels ammoniacaux humides ou sur leurs solutions, avec formation de l'amalgame d'ammonium, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

— Les sels ammoniacaux donnent en général, en présence du zinc et de l'eau, un dégagement d'hydrogène qui se produit souvent à la température ordinaire, mieux vers 40 degrés et au-dessus. Le fer se comporte de même, mais le dégagement est moins intense. Le concours du zinc et du fer, de l'ammoniaque et d'un sel ammoniacal, constitue les conditions les meilleures pour accélérer la production d'hydrogène ; on peut obtenir ainsi un litre de gaz en quelques minutes, et, pour peu que l'on élève la température, la réaction devient tumultueuse.

Une exception se présente pour le nitrate d'ammoniaque ; en solution aqueuse assez étendue, ce sel donne du protoxyde d'azote, à une température voisine de 50 degrés (Lorin, *Comptes rendus*, t. LX, p. 745).

Cette réaction du zinc et du fer sur les sels ammoniacaux constitue un mode de réduction dans les liqueurs neutres.

Les sels ammoniacaux étant traités par les agents oxydants, l'ammoniaque qu'ils contiennent peut être transformée en composés oxygénés de l'azote. On peut, par exemple, produire cette transformation par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse (Kuhlmann).

§ 14. — CARACTÈRES ANALYTIQUES

Les *alcalis* et les *terres* solides ou en solution, mis en présence avec les sels ammoniacaux, dégagent, même à froid, de l'ammoniaque, que l'on peut reconnaître à son odeur caractéristique, qui produit, à l'approche d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique, des fumées blanches et épaisses de chlorhydrate d'ammoniaque, qui ramène au bleu un papier rouge de tournesol préalablement humecté d'eau, qui brunit un papier de curcuma, colore en violet un papier imprégné de teinture de campêche, et noircit un papier imprégné d'un sel de protoxyde de mercure, qui précipite en blanc les sels mercuriques.

L'*acide tartrique* en excès donne avec les solutions très concentrées et neutres un précipité blanc de bitartrate d'ammoniaque, $C^8H^5AzH^4O^{12}$, beaucoup plus soluble dans l'eau que le bitartrate de potasse.

Le *tartrate acide* de soude est préférable pour cette précipitation.

L'*acide hydrofluosilicique* donne un précipité blanc gélatineux, $AzH^4Fl,SiFl^2$.

Les *acides chlorique, perchlorique* et *picrique* ne donnent pas de précipité.

Le *sulfate d'alumine* donne un précipité blanc, cristallin, peu soluble, d'alun ammoniacal, $AzH^4O,SO^3, Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$.

L'*acide phosphomolybdique* (acides phosphorique et molybdique) en dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipite en jaune les solutions même très étendues des sels ammoniacaux. Le précipité est soluble dans la potasse (Sonnenschein).

Le *chlorure de platine* donne un précipité jaune, $PtCl^2,AzH^4Cl$, analogue au chlorure double de platine et de potassium, quoique d'une couleur un peu plus claire, et qui se distingue de ce dernier en ce qu'il laisse du platine par la calcination. Le précipité est formé, comme celui que l'on obtient avec la potasse, d'octaèdres réguliers que l'on peut reconnaître au microscope. La précipitation est plus complète quand on ajoute de l'alcool.

Le *réactif de Nessler* permet de reconnaître des traces d'un sel ammoniacal. Voici comment on peut préparer ce réactif : On dissout 50 à 60 grammes d'iodure de potassium dans un peu d'eau, et l'on ajoute une solution saturée de bichlorure de mercure. Le précipité d'iodure de mercure qui se forme un instant se dissout aussitôt dans l'iodure de potassium ; mais si l'on continue à ajouter le chlorure de mercure, le précipité devient permanent. On s'arrête au moment où le liquide commence à prendre une teinte rougeâtre. On ajoute

ensuite un poids double de potasse caustique, et de l'eau en quantité suffisante pour produire un litre.

Si à cette dissolution on ajoute une liqueur contenant de l'ammoniaque ou un sel ammoniacal, il se forme un précipité brun rouge qui est de l'iodure de tétramercurammonium, $AzHg^4I$, formé d'après l'équation :

$$4(HgI,KI) + 3(KOHO) + AzH^3 = (AzHg^4I + 2HO) + 7KI + 4HO.$$

S'il n'y a qu'une trace d'ammoniaque, on n'obtient pas de précipité, mais seulement une coloration jaune.

La chaleur favorise la formation du précipité ; les chlorures et les oxysels alcalins n'empêchent pas la réaction, mais celle-ci est empêchée par les cyanures et les sulfures alcalins, et, d'après M. de Chaumont, elle est moins sensible et plus lente lorsque de l'acide carbonique existe en dissolution dans le liquide.

Le précipité donné par le réactif de Nessler se dissout aussi dans l'hyposulfite de soude.

— D'après M. Bötger, on peut déceler dans une liqueur des traces d'ammoniaque libre ou à l'état de sel, en y ajoutant quelques gouttes d'une solution aqueuse de ***phénol***, et une dissolution filtrée d'hypochlorite de chaux ; il se produit, surtout à chaud, une coloration verte.

§ 15. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

On a indiqué plus haut à l'étude de l'ammoniaque (t. II, p. 241) les principales méthodes qui servent à doser l'ammoniaque dans ses combinaisons salines. Il nous reste à indiquer les procédés qu'on peut employer pour séparer l'ammoniaque des alcalis.

Il est clair qu'on peut employer pour doser l'ammoniaque, même en présence des alcalis et des sels alcalins, les procédés de dosages volumétriques fondés sur le déplacement par la potasse, de l'ammoniaque à froid ou à chaud, procédés qui peuvent donner d'excellents résultats, quand on a soin de prendre les précautions générales qu'on ne doit jamais perdre de vue dans les analyses volumétriques.

On peut aussi se proposer de doser simultanément les alcalis, et de doser l'ammoniaque par des pesées.

Séparation de l'ammoniaque et de la soude. — 1° Les deux alcalis sont à l'état de chlorure, ou s'ils sont combinés avec des acides volatils autres que l'acide chlorhydrique, on transforme les sels en chlorures par une simple évaporation à siccité, au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique en excès (avec les azotates, il faut renouveler quatre à six fois l'opération avec l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le poids de la masse saline reste constant).

On pourra doser la soude à l'état de sulfate de soude par la calcination faite sur une portion additionnée d'acide sulfurique, calcination qui éliminera le sel

ammoniacal. Sur une autre portion, on pourra doser l'ammoniaque à l'état de chlorure double de platine et d'ammonium. On ajoute à la dissolution aqueuse du mélange des sels de soude et d'ammoniaque un excès d'une dissolution aqueuse de chlorure de platine concentrée et aussi neutre que possible. On évapore presque à siccité au bain-marie (en évitant que le chlorure double de platine et de sodium perde son eau de cristallisation). On verse sur le résidu de l'alcool à 78 ou 80 degrés; on abandonne pendant quelques heures, en remuant de temps en temps. On filtre le précipité en s'aidant du liquide filtré pour rassembler tout le précipité sur le filtre; on le lave avec de l'alcool à 80 degrés, et l'on sèche vers 110 degrés; ou bien on calcine le sel double en élevant peu à peu la température, et l'on pèse le platine métallique qui reste comme résidu, et dont le poids permet de calculer l'ammoniaque correspondante.

2° S'il y a de l'acide sulfurique, on dosera la soude de même, et l'ammoniaque par déplacement.

3° S'il y a un acide non volatil, par exemple de l'acide phosphorique, ou de l'acide borique, on fait une dissolution aqueuse concentrée des sels, et l'on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique et du chlorure de platine; on ajoute une quantité notable d'alcool aussi concentré que possible, on laisse reposer pendant vingt-quatre heures, et l'on achève de même.

Séparation de l'ammoniaque et de la potasse. — 1° Si les sels sont des chlorures ou ont été transformés en chlorures, on pourra les doser simultanément avec le chlorure de platine. En opérant comme précédemment, on aura un mélange de chlorure double de platine et de potassium, et de chlorure double de platine et d'ammonium. On dessèche le mélange des deux précipités vers 100 degrés, on le pèse; puis on le calcine au rouge, en évitant de le chauffer trop fortement. Le résidu est un mélange de platine et de chlorure de potassium. On lave ce résidu avec de l'eau, qui dissout le chlorure de potassium. On dose ce dernier en le transformant en sulfate de potasse, et l'on calcule le poids de chlorure double de platine et de potassium qui lui correspond. Le poids de chlorure double de platine et d'ammoniaque s'obtient par différence.

S'il n'y a pas d'acide fixe, il sera plus commode de doser au début la potasse, sur une portion, à l'état de sulfate, en volatilisant le sel ammoniacal; on calculera ensuite le poids de chlorure double de platine et de potassium qui correspond au précipité mixte que l'on formera de même que précédemment, et l'on calculera de même par différence le poids de chlorure double de platine et d'ammonium contenu dans ce dernier.

2° S'il y a de l'acide sulfurique, ou un acide fixe, tel que les acides phosphorique ou borique, on opérera comme dans le cas où l'ammoniaque est en présence de la soude.

Séparation de l'ammoniaque, de la soude et de la potasse. — 1° Si les sels sont des chlorures, ou ont été transformés en chlorures, on pourra doser l'ammoniaque et la potasse comme précédemment, en faisant le précipité mixte de chlorure de platine et d'ammonium, et de chlorure de platine et de potassium; puis on calcinera en présence de l'acide sulfurique, ce qui donnera un mélange

de sulfate de potasse et de soude. On calculera le poids de sulfate de potasse contenu dans ce mélange, et l'on aura par différence le poids du sulfate de soude.

2° S'il y avait de l'acide sulfurique, on pourrait calciner avec ce même acide, ce qui éliminerait l'ammoniaque, séparer la potasse et la soude par le chlorure de platine, et doser l'ammoniaque par déplacement.

3° S'il y avait des acides fixes, il faudrait les éliminer par précipitation.

Séparation de la lithine et de l'ammoniaque. — Si en même temps que les alcalis il se trouve de la lithine, on doit doser l'ammoniaque séparément et par déplacement. On ne peut faire, dans ces conditions, le chlorure double de platine et d'ammonium, qui entraînerait du lithium.

§ 16. — STATIQUE DES SOLUTIONS DES SELS AMMONIACAUX (1).

L'ammoniaque joue le rôle d'une base forte, c'est-à-dire qu'elle forme, avec les acides forts, de vrais sels neutres, sur lesquels l'eau est à peu près sans action.

La chaleur de formation des sels ammoniacaux à acides forts (acides chlorhydrique, azotique, sulfurique) est en effet sensiblement constante à partir d'une certaine dilution.

C'est ainsi que vers 16 à 18 degrés :

			Cal.
HCl	(1 éq. = 2 lit.) + AzH^3	(1 éq. = 2 lit.) dégage.....	12,45 (2)
AzO^6H	(id.) + AzH^3	(id.) —	12,57
SO^4H	(id.) + AzH^3	(id.) —	14,53

La dilution, à partir d'un terme convenable, ne change guère cette chaleur dégagée, pas plus qu'elle ne change la chaleur dégagée dans la formation des sels analogues de potasse et de soude. L'addition de l'eau dans les solutions précédentes ne produit, en effet, qu'un effet thermique nul, ou de l'ordre d'erreur des mesures calorimétriques.

Cependant, si la décomposition des sels ammoniacaux formés par les acides forts n'est pas sensible au thermomètre, c'est en raison de sa petitesse. Plusieurs faits montrent cette décomposition. On sait en effet que les dissolutions du chlorhydrate, de l'azotate et du chlorhydrate d'ammoniaque, offrent une très légère réaction acide qui indique une décomposition partielle. Mais cette décomposition ne surpasse pas 1 à 2 dix-millièmes du poids du sel. Elle peut être rendue plus manifeste lorsqu'on évapore les solutions étendues des sels ammoniacaux, l'ammoniaque passant à la distillation de préférence à l'acide, moins volatil. En opérant sur 10 grammes de sel dissous dans 250 centimètres cubes

(1) Ce paragraphe est extrait en grande partie de l'*Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, de M. Berthelot.

(2) Cal = 1000 calories.

d'eau, et en recueillant l'eau qui distille jusqu'à réduction à moitié, M. Berthelot a constaté, par deux essais alcalimétriques faits, d'une part sur la liqueur distillée qui est alcaline, et d'autre part sur le résidu qui est acide, que la décomposition s'élève dans ces circonstances :

Pour le chlorhydrate, à..	1 millième.
Pour l'azotate, à.........	2 millièmes, environ.
Pour le sulfate, à........	5 millièmes.

Elle est bien plus notable pour le benzoate et pour les sels organiques analogues.

Il est vrai que ces chiffres s'appliquent à une température de 100 degrés; mais la réaction acide des sels ammoniacaux montre que la décomposition a déjà lieu à la température ordinaire. On peut, du reste, manifester nettement cette décomposition en faisant barboter un courant d'air dans ces dissolutions. Au bout d'un temps suffisant, on peut constater que la réaction acide augmente d'une manière notable, tandis que l'ammoniaque entraînée peut donner un précipité appréciable dans le réactif de Nessler.

Cependant l'ammoniaque ne constitue pas moins une base très énergique du même ordre que les alcalis, et la décomposition des sels qu'elle forme avec les acides forts est à peine sensible. Il en est de même, en solution étendue, de l'action produite par un excès d'ammoniaque, ou par un excès d'acide, l'addition de l'une ou de l'autre ne produisant pas de changement de température appréciable, à l'exception de l'acide sulfurique qui, en qualité d'acide bibasique, tend à produire un sel acide.

Ces faits montrent aussi que les sels d'ammoniaque découverts par M. Troost, contenant un excès d'ammoniaque, tels que les chlorhydrates et azotates d'ammoniaque ammoniacaux, et dont nous avons parlé plus haut, n'existent pas en solution, du moins en solution étendue, l'eau s'emparant de l'ammoniaque en excès.

L'ammoniaque est déplacée par la potasse, la soude, la chaux, etc. — Bien que l'ammoniaque joue le rôle d'une base forte, elle peut être déplacée complètement par des bases telles que la potasse, la soude, la chaux. C'est ce que montrent fort nettement les méthodes thermochimiques.

Nous avons donné plus haut la chaleur de formation du chlorhydrate, de l'azotate et du sulfate de potasse, en solution étendue. Comparons la chaleur de formation des chlorures de potassium et de sodium, de l'azotate et du sulfate de potasse et de soude dans les mêmes conditions :

	Cal.
HCl (1 éq. = 2 lit.) + AzH^3 (1 éq. = 2 lit.) dégage.......	12,45
HCl (id.) + KO (id.) —	13,59
HCl (id.) + NaO (id.) —	13,69
AzO^6H (1 éq. = 2 lit.) + AzH^3 (1 éq. = 2 lit.) dégage.....	12,57
AzO^6H (id.) + KO (id.) —	13,83
AzO^6H (id.) + NaO (id.) —	13,72

			Cal.
SO^4H (1 éq. = 2 lit.)	+ AzH^3 (1 éq. = 2 lit.)	dégage.....	14,53
SO^4H (id.)	+ KO (id.)	—	15,71
SO^4H (id.)	+ NaO (id.)	—	15,87

On voit que la chaleur de formation des sels d'ammoniaque est moins considérable que celle des alcalis, et que cette différence est sensiblement constante. Il en résulte que si la potasse et la soude doivent déplacer l'ammoniaque, ce déplacement doit dégager une quantité de chaleur égale à la différence entre la chaleur de combinaison de la potasse et de la soude d'une part, de l'ammoniaque de l'autre, avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique.

C'est en effet ce qu'indique l'expérience, ainsi que l'a montré M. Berthelot en faisant agir les alcalis sur les sels ammoniacaux.

A la température de 23°,5, la différence entre la chaleur dégagée par la soude et l'ammoniaque, en présence de l'acide chlorhydrique, a été dans les conditions précédentes de concentration égale à $1^{Cal},12$.

Cela posé, si nous mélangeons à équivalents égaux une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et une solution de soude, prises à la température et à la concentration définies,

$$AzH^3,HCl \text{ (1 éq.} = 2 \text{ lit.)} + NaO \text{ (1 éq.} = 2 \text{ lit.)},$$

si la soude s'empare de la totalité de l'acide chlorhydrique en mettant en liberté la totalité de l'ammoniaque, on devra observer un dégagement de $1^{Cal},12$. Or l'expérience a donné pour cette réaction, à la température de 23°,5 : $+1^{Cal},07$, chiffre presque identique avec 1,12, la différence étant dans l'ordre des erreurs d'expérience, et pouvant d'ailleurs s'expliquer par l'influence extrêmement faible qu'exerce l'ammoniaque sur le chlorure de sodium.

En effet, à 23°,5,

$$AzH^3 \text{ (1 éq.} = 2 \text{ lit.)} + NaCl \text{ (1 éq} = 2 \text{ lit.) absorbe : } -0,05.$$

On peut donc conclure que la soude et l'ammoniaque étant mises à équivalents égaux en présence de l'acide chlorhydrique, la soude prend tout l'acide ou sensiblement tout.

Ce déplacement de l'ammoniaque par les alcalis a lieu même en présence d'un excès d'ammoniaque plus ou moins considérable.

Au-dessus de 50 degrés, le calcul montre (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. IV, p. 76) que le déplacement de l'amomniaque par la soude se ferait avec absorption de chaleur. Cependant ce déplacement a encore lieu complètement, ainsi qu'on peut l'établir par la mesure de la chaleur dégagée. A +50 degrés, il n'y a aucune variation thermique appréciable, de sorte que la méthode précédente n'est pas applicable, mais elle l'est au-dessus [illegible] au-dessous. Le changement de signe est dû à la variation des chaleurs spécifiques.

Ce déplacement de l'ammoniaque par la potasse et la soude pourrait être prévu, si l'on connaissait la chaleur de formation de l'hydrate AzH^4O solide, en rapportant les réactions aux bases hydratées solides et aux sels solides.

L'ammoniaque n'est pas seulement déplacée dans le sel dissous par la soude et la potasse, bases solubles ; elle l'est encore par l'hydrate de chaux, base insoluble, contrairement à la théorie de Berthollet. Tandis, en effet, que l'ammoniaque ne précipite pas le chlorure de calcium, la chaux se dissout dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Cette dissolution de la chaux s'opère exactement au moyen d'une quantité équivalente de chlorhydrate d'ammoniaque, en dégageant exactement la quantité de chaleur calculée d'après l'hypothèse d'une substitution pure et simple de l'hydrate de chaux à l'ammoniaque dans le chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui montre que la formation de sels doubles et le changement de dissolvant ne sont pas la cause des phénomènes observés.

Ainsi qu'on le voit, la potasse, la soude, la chaux, chassent complètement l'ammoniaque de leur dissolution. Si l'on opérait dans des conditions telles que l'ammoniaque pût se volatiliser, elle serait éliminée, et son déplacement aurait lieu, quelles que soient les affinités relatives de ces diverses bases et de l'ammoniaque pour les acides. Mais ce n'est pas là, dans le cas actuel, la cause de ce déplacement, qui s'effectue au sein des liqueurs dans des conditions où cette séparation n'a pas lieu.

L'ammoniaque, qui joue ici le rôle de base faible par rapport aux bases précédentes et qui est sans action sur leurs sels, ainsi, probablement, que sur ceux des autres alcalis, et des terres alcalines, déplace au contraire complètement certaines bases solubles, telles que l'oxyammoniaque, l'aniline. Nous n'avons pas ici à parler de ces réactions, non plus que de l'action de l'ammoniaque sur les sels métalliques, dont, en général, elle précipite l'oxyde conformément aux indications thermiques qui sont ici d'accord avec les lois de Berthollet. C'est ainsi que l'ammoniaque précipite les sels d'alumine, de chrome, de manganèse, de fer, de plomb, de bismuth, d'étain, d'antimoine, etc., en mettant en liberté l'oxyde métallique, anhydre ou hydraté. Souvent l'oxyde précipité se redissout dans un excès d'ammoniaque, avec formation d'une combinaison contenant un certain nombre d'équivalents d'ammoniaque et dont nous avons parlé plus haut (page 24). C'est ce qui a lieu, par exemple, avec les sels de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt, de cuivre, d'argent (1), etc. Quelquefois le phénomène se complique par la formation d'un sel double : c'est ainsi que l'ammoniaque précipite dans les dissolutions des sels de magnésie une moitié de la base à l'état d'hydrate, l'autre moitié restant en dissolution à l'état de sel double formé par le sel ammoniacal qui provient de la décomposition partielle du sel de magnésie ; la précipitation n'a pas lieu en présence d'une quantité suffisante d'un sel ammoniacal. D'autres fois le précipité formé par l'ammoniaque n'est pas un oxyde métallique, mais un composé plus complexe ; c'est ce qui a lieu avec les sels de mercure, d'or, etc.

Sels formés par l'ammoniaque avec les acides faibles. — État des dissolu-

(1) Quelquefois l'oxyde précipité par l'ammoniaque entraîne de l'acide, et est à l'état de sel basique ; c'est ce qui a lieu avec le plomb, le cobalt, le cuivre.

tions. — Nous avons vu que, pour les sels formés par les acides forts, tels que les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, la chaleur de formation des sels alcalins et celle des sels ammoniacaux présentent une différence qui, à partir d'une certaine concentration, reste sensiblement constante lorsque la dilution varie. Il n'en est pas de même pour les sels formés par les acides faibles.

Pour les sels alcalins, comme pour les sels ammoniacaux, il se produit, par suite de la dilution, une décomposition progressive; mais cette décomposition est plus rapide pour les sels ammoniacaux que pour les sels alcalins.

Voyons d'abord quels sont les caractères de la formation des sels produits par l'ammoniaque avec les acides faibles.

L'ammoniaque neutralise exactement une quantité équivalente d'un acide fort; il n'en est pas de même pour un acide faible.

ACIDE BORIQUE

Voici les résultats obtenus avec l'ammoniaque et l'acide borique B^2O^6 (acide cristallisé; 1 double éq. = 70 gram. d'acide anhydre, dans 4 litres de liqueur) :

	Cal.	
AzH^3 (1 éq. = 2 lit.) dégage.......	+ 8,93	11,55
+ 2ᵉ éq. AzH^3................	+ 2,62	
+ 3ᵉ éq. AzH^3................	+ 1,05	

La combinaison est donc progressive; elle ne s'arrête pas aux proportions qui répondent à la formation d'un sel défini monobasique ou bibasique, puisque l'addition d'un troisième équivalent dégage une quantité notable de chaleur, quantité bien supérieure à celle qui se dégage dans le cas des alcalis.

Ce sont là des caractères tout différents de ceux qui appartiennent à la formation des sels ammoniacaux produits par les acides forts. Ils sont analogues à ceux que présentent le phénate d'ammoniaque et les alcoolates alcalins.

De tels phénomènes sont dus à l'action de l'eau, qui produit une décomposition d'autant plus avancée qu'elle est en proportion plus considérable. La chaleur dégagée par la formation du borate d'ammoniaque diminue en effet dans une proportion considérable, lorsque la quantité d'eau augmente. Cette diminution représente une décomposition progressive du borate d'ammoniaque, car elle ne s'explique point par la dilution des composants, laquelle produit seulement des effets thermiques négligeables.

Comparons les chaleurs de formation du borate de soude et du borate d'ammoniaque en présence de quantités d'eau croissantes :

	B^2O^6 + NaO.	B^2O^6 + AzH^3.	Différences.
220 H^2O^2.........	11,75	9,44	2,31
330 H^2O^2.........	11,50	8,93	2,63
440 H^2O^2.........	11,13	8,44	2,69
1320 H^2O^2.........	10,91	7,27	3,64

On voit que la dilution exerce un effet sensible sur les sels de soude, mais bien moins considérable que pour les sels d'ammoniaque. Tandis que la différence entre les chaleurs de neutralisation des acides forts par l'ammoniaque et par les sels alcalins est constante et indépendante de la dilution, la différence entre les chaleurs de neutralisation de la soude et de l'ammoniaque varie de 2,31 à 3,64 pour l'acide borique ; ce qui indique une décomposition progressivement croissante du borate d'ammoniaque par l'eau, et une décomposition à la fois plus profonde et plus rapide que celle du borate de soude. Cela tient à ce que l'ammoniaque est une base plus faible que la soude.

L'écart entre la chaleur de neutralisation de l'ammoniaque et de la soude par l'acide borique est encore plus grand lorsque l'on compare la formation du borate bisodique à celle du borate biammoniacal en présence de l'eau.

ACIDE CARBONIQUE

Voyons ce qui se produit avec l'acide carbonique.

Dans le cas des solutions diluées, la chaleur de formation des carbonates et des bicarbonates alcalins est indépendante d'un excès d'acide, d'un excès d'alcali et de la dilution, c'est-à-dire que les carbonates neutres, et surtout les bicarbonates de potasse et de soude, se comportent comme des sels assez stables à l'égard de l'eau.

Il en est de même du bicarbonate d'ammoniaque ; mais le carbonate neutre d'ammoniaque donne des résultats bien différents, et l'on peut encore juger par les données thermiques de l'état où se trouvent les solutions de ces deux sels.

CONSTITUTION DU BICARBONATE D'AMMONIAQUE DISSOUS

Le bicarbonate d'ammoniaque est stable à froid en présence de l'eau au moins au même titre que les bicarbonates de potasse et de soude, et que les sels formés par l'ammoniaque avec les acides forts, tels que les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique.

C'est ce qui résulte d'un grand nombre de faits parmi lesquels nous citerons les suivants :

1° L'acide carbonique dissous ne développe pas de chaleur sensible quand on le fait agir sur la solution de bicarbonate d'ammoniaque.

2° La dissolution du bicarbonate d'ammoniaque n'absorbe que peu de chaleur par la dilution, et la différence entre les chaleurs de formation du bicarbonate de potasse et du bicarbonate d'ammoniaque est sensiblement constante, soit $1^{Cal},30$. Elle ne varie ni avec la température, ni avec la dilution, ainsi que cela a lieu pour les sels formés par la potasse et l'ammoniaque en présence de l'eau.

3° Elle n'exerce pas d'effet thermique sur les bicarbonates alcalins, contrairement encore à ce qui a lieu avec le carbonate neutre.

Ces divers faits, qui attestent la stabilité du bicarbonate d'ammoniaque en solution, sont d'accord avec les propriétés de ce sel. Nous verrons en effet

que les carbonates d'ammoniaque exposés à l'air, ou cristallisés dans l'eau chaude, ou précipités par l'alcool de leur solution aqueuse, sont ramenés à la composition du bicarbonate d'ammoniaque.

CONSTITUTION DU CARBONATE D'AMMONIAQUE DISSOUS

L'acide carbonique qui forme, avec un équivalent de base, des sels dont la formule est C^2HMO^6, peut être regardé comme le premier terme d'une série d'acides homologues de formule $C^{2n}H^{2n}O^6$, série dans laquelle l'acide glycolique $C^4H^4O^6$, l'acide lactique $C^6H^6O^6$, suivent immédiatement l'acide carbonique. Ces acides sont des corps à fonction mixte; ils jouent le rôle d'un acide monobasique et d'un alcool monoatomique. C'est là, d'après M. Berthelot, une cause de différences essentielles entre les bicarbonates et les carbonates neutres. Les premiers seraient les sels normaux de l'acide carbonique correspondant à la fonction acide, analogue aux lactates ordinaires; dans les seconds, le deuxième équivalent de base répondrait, non plus à la fonction acide, mais à la fonction alcoolique : or les alcoolates sont décomposables par l'eau beaucoup plus nettement que les sels des acides proprement dits. Le bicarbonate d'ammoniaque se comporterait donc comme un alcool, ou plutôt comme un phénol, par rapport au second équivalent d'ammoniaque. Or, tandis que le phénol forme, avec les bases énergiques, des combinaisons stables en présence de l'eau, et dont la chaleur de formation est sensiblement indépendante de la dilution, la chaleur de formation du phénate d'ammoniaque diminue d'une manière progressive lorsque la dilution augmente, et s'accroît au contraire de près de moitié sous l'influence d'un excès d'ammoniaque.

Tel est le caractère que l'on observe dans l'étude du carbonate d'ammoniaque prétendu neutre. C'est ce que montrent un grand nombre de faits, parmi lesquels nous citerons les suivants :

1° La chaleur de formation du carbonate neutre d'ammoniaque diminue avec la dilution :

			Cal.
$CO^2 + AzH^3$	en présence de	$110\,H^2O^2$ dégage......	$+\ 6,17$
—	—	$1100\,H^2O^2$	$+\ 5,35$

La variation est d'un huitième à peu près, comme pour le borate d'ammoniaque.

Au contraire, cette quantité de chaleur s'accroît sous l'influence d'un excès d'alcali, ainsi que le montrent les résultats suivants :

			Cal.
$2\,CO^2 + AzH^3$	en présence de	$110\,H^2O^2$ dégage......	9,73
$+\ 2\,AzH^3$	—	$220\,H^2O^2$.............	12,35
$+\ 3\,AzH^3$	—	$330\,H^2O^2$.............	13,24
$+\ 4\,AzH^3$	—	$440\,H^2O^2$.............	13,62
$+\ 5\,AzH^3$	—	$550\,H^2O^2$.............	13,92
$+\ 6\,AzH^3$	—	$660\,H^2O^2$.............	14,04
$+\ 7\,AzH^3$	—	$770\,H^2O^2$.............	14,07

On voit que l'addition de l'ammoniaque produit un effet thermique fort notable après l'addition du deuxième équivalent.

Ces données permettent de juger de l'état dans lequel se trouvent les carbonates d'ammoniaque dans leurs dissolutions :

La chaleur dégagée par la réaction de l'acide carbonique $2\,CO^2$ sur 2 équivalents d'ammoniaque, en présence d'une grande quantité d'eau, soit $10^{Cal},70$, se rapproche beaucoup, comme on peut le voir, de la chaleur de formation du bicarbonate. Il est donc probable que le bicarbonate représente la limite extrême de la décomposition du carbonate neutre d'ammoniaque par l'eau.

Au contraire, la chaleur dégagée par un excès croissant d'ammoniaque se rapproche, quand on opère avec une liqueur concentrée, de 7,4 (pour CO^2). On peut regarder cette limite comme voisine de 8,8, valeur normale que l'on obtiendrait probablement s'il n'y avait pas de décomposition produite par l'eau sur le carbonate neutre ; car cette valeur diffère de la chaleur de formation du carbonate neutre de potasse de 1,3, différence sensiblement constante à la température ordinaire entre les sels stables de ces deux bases, tels que les chlorures, azotates, sulfates, acétates.

Ces résultats montrent donc l'action progressive de l'eau sur le carbonate neutre d'ammoniaque. La solution de ce sel doit être considérée comme contenant un mélange de bicarbonate, de carbonate neutre et d'ammoniaque libre.

2° Cette décomposition est encore manifestée par les faits suivants :

Les bicarbonates de potasse et de soude, et même d'ammoniaque, sont attaqués par la solution du carbonate neutre avec dégagement de chaleur :

				Cal.
$C^2O^4,KOHO$ (1éq. = 4 lit.)	+ CO^2AzH^4O	(1 éq. = 2 lit.)	dégage	+ 0.80
	+ $2CO^2AzH^4O$	(id.)	—	+ 1,06
C^2O^4,AzH^4O,HO (id.)	+ CO^2AzH^4O	(id.)	—	+ 0,62

C'est l'ammoniaque libre qui agit sur les bicarbonates de potasse et d'ammoniaque, pour former une certaine proportion de carbonate neutre.

3° Cette décomposition explique encore un grand nombre de réactions qui se produisent en milieu homogène avec dégagement ou absorption de chaleur. Telle est l'action du carbonate neutre et du bicarbonate d'ammoniaque sur les carbonates neutres de potasse et de soude, action qui produit une absorption de chaleur (Voy. Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 240). Telle est encore l'action des sels stables formés par l'ammoniaque avec les acides forts sur le carbonate de potasse, et inversement du carbonate neutre d'ammoniaque sur les sels alcalins formés par les mêmes acides (p. 717). Dans ces réactions, les résultats thermiques obtenus finalement sont dus à de doubles décompositions qui se produisent au début.

Nous ne poursuivrons pas plus loin ces considérations. Nous nous sommes surtout proposé ici de montrer quel est le rôle de l'ammoniaque en présence de l'eau. Nous avons vu qu'elle se comporte comme une base énergique, mais

moins forte cependant que les alcalis et les terres alcalines, qui la déplacent dans les solutions.

§ 17. — DONNÉES NUMÉRIQUES

En terminant ces considérations thermochimiques, nous donnerons un certain nombre de résultats numériques sur les sels ammoniacaux (1).

CHALEUR DE FORMATION DE L'AMMONIAQUE GAZEUSE

		Cal.
$Az + H^3 = AzH^3$	*gazeuse*	12,2 (B.)
$= AzH^3$	*dissoute (en solution étendue)*	21,0 (B.)

FORMATION DES SELS AMMONIACAUX (d'après M. Berthelot)

Depuis l'acide hydraté solide et la base gazeuse.

Azotate	$AzO^6H + AzH^3$	+ 34,0
Formiate	$C^2H^2O^4 + AzH^3$	+ 21,0
Acétate	$C^4H^4O^4 + AzH^3$	+ 18,5
Benzoate	$C^{14}H^6O^4 + AzH^3$	+ 17,0
Picrate	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + AzH^3$	+ 22,9
Sulfate	$SO^4H + AzH^3$	+ 33,8
Oxalate	$1/2(C^4H^2O^8) + AzH^3$	+ 24,4
Succinate	$1/2(C^8H^6O^8) + AzH^3$	+ 19,7 (Ch.)

Depuis l'acide gazeux et la base gazeuse.

Chlorhydrate	$HCl + AzH^3$	+ 42,5
Bromhydrate	$HBr + AzH^3$	+ 45,6
Iodhydrate	$HI + AzH^3$	+ 44,2
Fluorhydrate	$HFl + AzH^3$	+ 37,3 (Gu.)
Cyanhydrate	$HCy + AzH^3$	+ 20,5
Sulfhydrate	$H^2S^2 + AzH^3$	+ 23,0
Acétate	$C^4H^4O^4 + AzH^3$	+ 26,0
Formiate	$C^2H^2O^4 + AzH^3$	+ 29,0
Azotate	$AzO^6H + AzH^3$	+ 41,9
Chlorhydrate de triméthylammine	$HCl + C^6H^9Az$	+ 39,8

Depuis l'oxacide anhydre, l'eau et la base, tous trois gazeux.

Azotate	$AzO^5 + HO + AzH^3$	+ 47,1
Azotite	$AzO^3 + HO + AzH^3$	+ 33,7
Acétate	$C^4H^3O^3 + HO + AzH^3$	+ 41,5
Sulfate	$SO^3 + HO + AzH^3$	+ 45,1
Bicarbonate	$C^2O^4 + HO + AzH^3$	+ 30,4
Formiate	$C^2O^2 + H^2O^2 + AzH^3$	+ 31,6

(1) B. = Berthelot.
Ch. = Chroutschoff.
F. = Favre.
Gr. = Graham.
Gu. = Guntz.
L. = Louguinine.
T. = Thomsen.

Depuis leurs éléments gazeux.

Chlorhydrate	$Cl + H^4 + Az$	+ 76,7
Bromhydrate	Br (*gaz.*) $+ H^4 + Az$	+ 71,2
Iodhydrate	I (*gaz.*) $+ H^4 + Az$	+ 56,0
Sulfhydrate	S^2 (*gaz.*) $+ H^5 + Az$	+ 42,4
Azotite	$O^4 + H^4 + Az^2$	+ 64,8
Azotate	$O^6 + H^4 + Az^2$	+ 87,9
Perchlorate	$Cl + O^8 + H^4 + Az$	+ 79,7
Sulfate	$S + O^4 + H^4 + Az$	+135,0
Chlorhydrate d'oxyammoniaque.	$Cl + H^4 + Az + O^2$	+ 70,8

FORMATION DES SELS DISSOUS

(*1 éq. dissous dans 2 litres ou 4 litres de liqueur*)

vers 15 *degrés*, d'après MM. Berthelot et Thomsen.

Chlorhydrate	$HCl + AzH^3$	+ 12,45
Fluorhydrate	$HFl + AzH^3$	+ 15,2 (Gu.)
Azotate	$AzO^6H + AzH^3$	+ 12,5
Azotite	$AzO^4H + AzH^3$	+ 8,8
Perchlorique	$ClO^7H + AzH^3$	+ 12,9
Acétate	$C^4H^4O^4 + AzH^3$	+ 12,0
Formiate	$C^2H^2O^4 + AzH^3$	+ 11,9
Oxalate	$1/2\ C^4H^2O^8$ (1) $+ AzH^3$	+ 12,7
Succinate	$1/2\ C^8H^6O^8 + AzH^3$	+ 11,5 (Ch.)
Picrate	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + AzH^3$	+ 12,7
Phénate	$C^{12}H^6O^2 + AzH^3$	+ 2,0
Sulfate	$SO^4H + AzH^3$	+ 14,5
Sulfhydrate	HS (2) $+ AzH^3$	+ 3,1
Cyanhydrate	$CyH + AzH^3$	+ 1,3
Carbonate	CO^2 (3) $+ AzH^3$	+ 5,3
Chlorhydrate d'oxyammoniaque.	$HCl + AzH^3O^2$	+ 9,2
Sulfate d'oxyammoniaque	$SO^4H + AzH^3O^2$	+ 10,8

SELS DES ACIDES POLYBASIQUES (MÊME CONCENTRATION)

vers 15 *degrés*, d'après MM. Berthelot et Thomsen

Sulfates $S^2H^2O^8 +$	1 AzH^3	13,6	
	2 AzH^3	14,5 × 2	
Oxalates $C^4H^2O^8 + 2\,AzH^3$		12,7 × 2	
Carbonates C^2O^4 (*dissous*) +	1 AzH^3	9,7	
	2 AzH^3	6,2 × 2 à 5,3 × 2 (4)	
Borates $B^2O^6 +$	1 AzH^3	8,9	
	2 AzH^3	5,8 × 2 (4)	
Citrates $C^{12}H^8O^{14} +$ (B. et L.)	1er AzH^3	11,2	11,3 × 3
	2e AzH^3	11,2	
	3e AzH^3	11,5	
	4e AzH^3	0,2	

(1) 1 éq. = 4 lit.
(2) 1 éq. = 8 lit.
(3) 1 éq. = 15 lit.
(4) Varie suivant la concentration et l'excès d'ammoniaque.

Phosphates $PO^5,3HO$ + ... (B. et L.)	1er AzH^3.....	13,5
	2e AzH^3.....	12,8 ou 9,3 (1)
	3e AzH^3.....	6,8 ou 0,2 (1)

CHALEURS DE DISSOLUTION VERS 15 DEGRÉS DANS 200 H^2O^2 ENVIRON

	Formules.	Poids moléculaires.	Chaleurs de dissolution.
Chlorhydrate d'ammoniaque.	AzH^4Cl...........	53,5	— 3,9 (T.); — 4,0 (C.)
Bromhydrate —	AzH^4Br...........	98	— 4,4 (T.)
Iodhydrate —	AzH^4I............	145	— 3,5 (T.)
Fluorhydrate —	AzH^4Fl...........	37	— 1,5 (F.)
Cyanhydrate —	AzH^4Cy...........	44	— 4,4 (B.)
Sulfhydrate —	AzH^4S,HS........	51	— 3,25 (B)
Azotate —	AzO^6,Am.........	80	— 6,2 (B); — 6,3 (F. T.)
Azotite —	AzO^4,Am.........	64	— 4,75 (B.)
Sulfate —	SO^4Am...........	66	— 1,35 (B.): — 1,2 (T.) — 1,0 (F.); — 1,1 (Gr.)
— —	SO^4Am,HO.......	75	— 2,5 (Gr.)
Phosphate de soude et d'ammoniaque..............	$PO^5NaOAzH^4OHO$ + 8HO.......	209	— 10,8 (T.)
Formiate d'ammoniaque....	C^2HAmO^4.........	63	— 3,4 (B.)
Acétate —	$C^4H^3AmO^4$........	77	+ 0,25 (B.)
Benzoate —	$C^{14}H^5AmO^4$.......	139	— 2,7 (B.)
Oxalate —	$C^4Am^2O^8$.........	124	— 8,0 (B.)
— —	$C^4Am^2O^8,2HO$.....	142	— 11,5 (B.)
Picrate —	$C^{12}H^2(AzO^4)^3,AmO^2$.	246	— 8,7 (B.)

§ 18. — DISSOCIATION DES SELS AMMONIACAUX EN DISSOLUTION

Les considérations précédentes nous ont montré que l'ammoniaque joue le rôle d'une base énergique, mais plus faible que les alcalis. Cette faiblesse relative est mise en évidence par la dissociation des sels ammoniacaux en solution, dont nous avons parlé plus haut, dissociation dont les effets sont à peine sensibles pour les acides forts, mais qui est très appréciable pour les sels à acides faibles.

La dissociation des sels ammoniacaux en solution aqueuse a été étudiée avec soin par M. Dibbits (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIII, p. 395), qui a démontré, par un grand nombre d'expériences minutieuses, la décomposition des sels ammoniacaux en solution aqueuse bouillante. Nous nous bornerons ici à donner ses conclusions.

Les sels ammoniacaux neutres (chlorhydrate, nitrate, sulfate, oxalate, acétate) perdent une quantité d'ammoniaque très appréciable, lorsqu'on fait bouillir leurs solutions aqueuses, ainsi que l'avait constaté M. Berthelot. Le chlorhydrate et le sulfate se décomposent plus lentement que l'oxalate et l'acétate. La perte d'ammoniaque augmente avec la concentration de la solution et avec la quantité d'eau distillée; la proportion de sel ammoniacal, correspondant à cette perte,

(1) 12,8 d'abord ou 9,3 à la longue, par suite de la décomposition spontanée du sel dissous; de même 6,8 ou 0,2 pour le 3e AzH^3.

s'est élevée jusqu'à 1 pour 100 pour le chlorhydrate d'ammoniaque, à 2,7 pour 100 pour le sulfate, et à 24 pour 100 pour l'oxalate.

La perte d'ammoniaque est la conséquence d'une décomposition partielle du sel en ammoniaque et en acide (ou en sel acide); elle ne peut être attribuée à l'action de l'alcali du verre, car les résultats sont les mêmes, qu'on opère dans des vases de verre ou de platine.

L'ammoniaque ne s'évapore pas seule, si l'acide est volatil, de telle sorte que le sel se reconstitue en partie dans le liquide distillé; dans le cas de l'acétate, le liquide distillé peut perdre sa réaction alcaline, et même prendre, sur la fin, une réaction acide.

Le bisulfate et le bioxalate d'ammoniaque ne perdent pas une quantité appréciable d'ammoniaque, lorsqu'on fait bouillir leur solution.

Les cinq sels ammoniacaux énumérés plus haut existent ainsi partiellement décomposés en solution, même à froid, même à la température de zéro, et cette décomposition augmente avec la température.

M. Dibbits a cherché à évaluer le degré de dissociation de quelques sels ammoniacaux à 100 degrés. Pour cela, il a d'abord étudié la distillation de solutions d'ammoniaque très étendues, et il a déduit de ces expériences que dans la distillation des solutions ammoniacales très faibles (renfermant au maximum 0,1 pour 100 d'ammoniaque), le rapport entre l'eau et l'ammoniaque dans le liquide distillé à un moment quelconque est proportionnel au rapport entre l'eau et l'ammoniaque dans la cornue. Cette loi peut être représentée par l'équation :

$$\log \frac{c}{c - e} = \text{A} \log \frac{b}{b - w},$$

dans laquelle c et b désignent les quantités d'ammoniaque et d'eau dans la cornue au commencement de l'expérience; e et w, les quantités d'ammoniaque et d'eau dans le liquide distillé; A, une constante qui a été trouvée en moyenne égale à 14,4.

Il a ensuite soumis à la dissolution une grande quantité des solutions des sels ammoniacaux, en ne recueillant que les premières portions du liquide distillé et y dosant l'ammoniaque libre; de manière que l'influence de l'acide libre restant dans le vase distillatoire se fît sentir le moins possible.

Connaissant les proportions d'ammoniaque distillées avec les premières portions d'eau, et se basant sur l'équation donnée plus haut, il a exprimé la dissociation des sels ammoniacaux par l'équation suivante :

$$\log \frac{ap}{ap - e} = \text{A}x \log \frac{b - w}{b},$$

dans laquelle A, e et w ont la même signification que plus haut, et a et b représentent les quantités du sel ammoniacal et de l'eau au commencement de l'expérience; p, le rapport entre le poids moléculaire de l'ammoniaque et celui du sel employé; x, la quantité de sel dissocié, exprimée en centièmes.

Dans le cas qui nous occupe, e est très petit par rapport à ap, et w très petit par rapport à b, puisqu'il ne s'évapore que de très petites quantités d'ammoniaque et d'eau, et l'équation peut se réduire à la suivante :

$$x = \frac{be}{\text{A}apw}.$$

La valeur de A = 14,4 diminue un peu, si avec l'ammoniaque il s'évapore un peu d'acide : ainsi, pour l'acétate d'ammoniaque, elle n'est plus que 13,76; mais, pour les sels, tels que le chlorhydrate, le nitrate d'ammoniaque, cette évaporation de l'acide au commencement de l'expérience n'exerce pas une influence sensible sur les résultats.

En opérant pour chaque sel ammoniacal sur des solutions de concentration variable, M. Dibbits a trouvé que la valeur de x est constante pour chaque sel ammoniacal, c'est-à-dire indépendante de la concentration. Voici les valeurs de x, c'est-à-dire la proportion de sel dissocié, pour quelques sels :

Chlorhydrate d'ammoniaque	.....	0,062	pour 100.
Nitrate —	.....	0,072	—
Sulfate —	.....	1,1	—
Oxalate —	.....	6,7	—
Acétate —	.....	7,3	—

Pour le sulfate et l'oxalate, on a supposé que la décomposition donne naissance à de l'ammoniaque et à du sulfate ou de l'oxalate acides d'ammoniaque.

SELS FORMÉS PAR L'AMMONIAQUE ET LES HYDRACIDES

§ 19. — CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE (AzH^3,HCl)

Le chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium est désigné fréquemment sous le nom de *sel ammoniac*. Dans l'antiquité, on le préparait en Libye, et principalement dans une des provinces de cette contrée, l'*Ammonie*, d'où il a tiré le nom qu'il porte (*sal ammoniacum*), nom qui a été étendu à l'ammoniaque et à ses diverses combinaisons.

Propriétés physiques. — Il cristallise dans le système cubique et est isomorphe avec les chlorures de potassium et de sodium. Les cristaux sont des cubes, des octaèdres, ou des trapézoèdres. Souvent ils sont allongés et groupés sous forme de barbes de plumes. Ils sont incolores, doués d'une saveur salée et piquante, et n'ont pas d'odeur sensible. Ils peuvent être obtenus par voie sèche ou par voie humide et sont anhydres dans les deux cas. Le sel ammoniac du commerce obtenu par sublimation présente une cassure fibreuse, et est doué d'une certaine élasticité, ce qui le rend difficile à pulvériser.

La densité du chlorhydrate d'ammoniaque est égale à 1,50; sa densité de

vapeur a été trouvée par MM. Deville et Troost égale à 1,01 par rapport à l'air, ce qui correspond à 8 volumes (calculée 0,9255), soit par rapport à l'hydrogène : 14,58 (calculée 13,36). Nous avons vu que l'on peut expliquer cette densité de vapeur anormale en supposant qu'en se volatilisant, le sel ammoniac se dédouble d'une manière presque complète en acide chlorhydrique et en ammoniaque. Nous avons résumé plus haut les discussions auxquelles ce sujet a donné lieu, nous n'y reviendrons pas ici. Nous remarquerons seulement que les expériences de Deville ont démontré que le chlorhydrate d'ammoniaque peut exister au moins en partie à l'état de vapeur, puisque l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique mis en présence au-dessus de la température de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque réagissent l'un sur l'autre en donnant lieu à un dégagement de chaleur.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est fixe à la température ordinaire et même à 100 degrés. Il se volatilise sans se fondre vers 340 degrés et se sublime sans décomposition. Cependant il s'en perd des traces pendant l'évaporation ou la distillation de ses solutions aqueuses. Cela tient à une dissociation partielle éprouvée par ce sel sous l'influence de l'eau, dissociation qui est la cause d'une très légère perte d'ammoniaque, ainsi que nous l'avons vu.

100 grammes d'eau dissolvent :

degrés.	gr.		
A 0	28,40	de chlorhydrate	d'ammoniaque.
10	32,84	—	—
20	37,28	—	—
30	41,72	—	—
40	46,16	—	—
50	50,60	—	—
60	55,04	—	—
70	59,48	—	—
80	63,92	—	—
90	68,36	—	—
100	72,80	—	—
110	77,24	—	—

On voit que la solubilité du chlorhydrate d'ammoniaque croît proportionnellement à la température, comme celle du chlorure de potassium, avec lequel il est isomorphe.

La solution saturée bout à 115°,8 (M. Alluard) (1).

Il se dissout dans 8 parties d'alcool.

Propriétés chimiques. — Le chlorhydrate d'ammoniaque est sensiblement neutre au tournesol.

Les métaux alcalins à une température assez basse, et même l'étain, le zinc, le fer, à une température plus élevée, le décomposent. Il se forme un chlorure métallique, et il se dégage du gaz ammoniac et de l'hydrogène.

Les alcalis et les terres alcalines en déplacent l'ammoniaque en même temps

(1) *Compt. rend.*, t. LIX, p. 500.

qu'il se forme de l'eau et un chlorure métallique. Plusieurs oxydes métalliques peuvent être réduits par l'hydrogène de l'ammoniaque du sel ammoniac. La dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque peut dissoudre certains oxydes métalliques, tels que la magnésie, les oxydes de zinc, de manganèse, de nickel, de cobalt.

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé, il se forme une combinaison particulière, sous la forme d'une masse dure et transparente que l'eau décompose rapidement en acide chlorhydrique et sulfate d'ammoniaque (H. Rose).

A une température suffisante pour le vaporiser, le chlorhydrate d'ammoniaque réagit sur le trichlorure de phosphore, en donnant du phosphore libre, de l'acide chlorhydrique, et de l'azoture de phosphore :

$$2\,PCl^3 + 2\,(AzH^4Cl) = 8\,HCl + P + PAz^2.$$

Le chlorhydrate d'ammoniaque mélangé en solution avec du chlorure de potassium ou de sodium peut former des cristaux contenant des quantités indéterminées de ces derniers, ce qui s'explique par l'isomorphisme de ces sels (1).

Il s'unit à un grand nombre de chlorures métalliques, et forme des chlorures doubles qui seront étudiés à propos de chaque métal en particulier.

Modes de production. — Le chlorhydrate d'ammoniaque se forme : 1° par l'union directe de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, les deux corps étant à l'état gazeux ou en solution. Dans le premier cas, les deux gaz se combinent à volumes égaux, ce qui démontre la composition du chlorhydrate d'ammoniaque; 2° par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate d'ammoniaque; 3° par double décomposition; par exemple, par l'action du chlorure de calcium sur le carbonate d'ammoniaque :

$$CaCl + CO^2,AzH^4O = CaOCO^2 + AzH^4Cl,$$

ou du chlorure de sodium sur le sulfate d'ammoniaque :

$$NaCl + SO^3,AzH^4O = SO^3NaO + AzH^4Cl.$$

Etat naturel. — Le sel ammoniac existe dans la nature, à l'état de masses sublimées, et mélangées avec d'autres corps volatils. On le trouve dans les laves volcaniques dans les solfatares de Naples. On en a constaté la présence, dans de faibles proportions, dans les fissures de certaines mines de houille en combustion (Saint-Etienne, Newcastle, Ecosse). On le trouve en Boukharie en morceaux de couleur grise, de cassure conchoïdale. Il se trouve dans la fiente de certains animaux, particulièrement dans celle des chameaux.

Préparation. — Le sel ammoniac a été préparé autrefois en Egypte par

(1) *Compt. rend.*, t. LXXXV, p. 493.

sublimation de la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux. Cette suie était soumise à la calcination dans de grands matras de verre, à la partie supérieure desquels le chlorhydrate d'ammoniaque venait se condenser. 13 kilogrammes de cette suie donnent 3 kilogrammes de sel ammoniac.

On le prépare aujourd'hui industriellement au moyen de l'ammoniaque contenue à l'état de carbonate dans les eaux de condensation du gaz de l'éclairage, dans les produits de distillation des matières animales, dans les urines putréfiées, etc.

Les eaux ammoniacales provenant de la distillation de la houille ou des os contiennent des matières goudronneuses tenues en émulsion par l'alcali. Tantôt on les sature directement par l'acide chlorhydrique, ce qui sépare une partie des matières goudronneuses; le liquide filtré est ensuite évaporé, et les cristaux qui se déposent sont purifiés par sublimation. Tantôt on chauffe ces eaux avec un lait de chaux, et l'on recueille le gaz qui se dégage dans de l'acide chlorhydrique, jusqu'à neutralisation de ce dernier. En évaporant la solution de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient des cristaux beaucoup plus purs que par la méthode précédente.

On peut aussi transformer le sulfate d'ammoniaque en sel ammoniac par double décomposition, en décomposant par la chaleur le sulfate d'ammoniaque par le chlorure de sodium, ce qui donne lieu à une sublimation de sel ammoniac.

Au lieu d'opérer par voie sèche, on fait quelquefois réagir les deux sels en solution. Par l'évaporation, le sel ammoniac cristallise le premier, tandis que le sulfate de soude reste en solution.

Ces procédés par double décomposition du sulfate d'ammoniaque ne sont, du reste, employés que lorsque l'acide chlorhydrique est d'un emploi trop coûteux.

Usages. — Le sel ammoniac est employé dans la fabrication des couleurs, des toiles peintes. Il sert pour le décapage des métaux, dans l'étamage, le zincage et la soudure.

§ 20. — CHLORHYDRATES D'AMMONIAQUE AMMONIACAUX

L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque ne se combinent pas seulement à volumes égaux.

M. Troost a obtenu avec l'ammoniaque sèche et le chlorhydrate d'ammoniaque deux nouveaux sels, en soumettant du chlorhydrate d'ammoniaque produit synthétiquement par l'action du gaz chlorhydrique sur le gaz ammoniac, à l'action d'un excès d'ammoniaque, en ayant soin de refroidir à des températures variables (1).

Chlorhydrate tétra-ammoniacal. — Le premier de ces composés contient

(1) *Compt. rend.*, t. LXXXVIII, p. 578.

pour 1 équivalent d'acide chlorhydrique 4 équivalents d'ammoniaque. Il fond à +7 degrés. D'après M. Troost, ses cristaux dépolarisent énergiquement la lumière, et par conséquent n'appartiennent pas au système cristallin du sel ammoniac.

Il est anhydre; sa formule est $HCl,4AzH^3$.

La tension de l'ammoniaque qu'il dégage suit les lois ordinaires de la dissociation : c'est ainsi qu'à une même température, elle est indépendante de la capacité des vases qui contiennent le sel. On peut enlever de l'ammoniaque existant au-dessus de ce sel sans que la tension correspondant à sa température cesse de se rétablir, tant qu'il existe dans l'appareil du sel non décomposé. C'est là un caractère d'une grande précision, et qui, à lui seul, suffirait pour établir l'existence du chlorhydrate tétra-ammoniacal comme espèce distincte.

La tension de dissociation de ce sel augmente assez rapidement avec la température, comme cela résulte du tableau suivant :

Températures.	Tensions de dissociation.
degrés	
— 36,0	140 millimètres
— 28,6	165 —
— 27,0	180 —
— 23,0	240 —
— 20,0	310 —
— 17,7	360 —
— 16,0	395 —
— 13,0	485 —
— 10,8	555 —
— 6,0	730 —
0,0	1035 —
+ 3,0	1255 —
+ 5,0	1415 —
+ 6,0	1480 —
+ 7,0	1660 —
+ 8,0	1800 —

Chlorhydrate hepta-ammoniacal. — Le second contient 7 équivalents d'ammoniaque pour 1 d'acide chlorhydrique. Il fond à —18 degrés. Le liquide peut rester en surfusion. Quand on le refroidit rapidement, il devient visqueux, et vers —40 degrés se prend en masse cristalline translucide. Il a pour formule $HCl,7AzH^3$.

Il présente les mêmes caractères que le précédent, dans lequel il se transforme en perdant de l'ammoniaque.

Sa tension de dissociation, qui est beaucoup plus considérable que celle du précédent, augmente très rapidement, ainsi que le montrent les nombres suivants :

Températures.	Tensions de dissociation.
degrés.	
— 36,0	580 millimètres.
— 33,0	665 —
— 31,1	750 —
— 28,6	835 —
— 27,0	895 —
— 25,0	980 —
— 23,0	1060 —
— 21,0	1130 —

§ 21. — BROMHYDRATE D'AMMONIAQUE (AzH^3,HBr)

Le bromhydrate d'ammoniaque est analogue au chlorhydrate. Comme lui, il est formé par l'union à volumes égaux du gaz ammoniac avec l'hydracide.

Il est très soluble dans l'eau. Il se dissout dans 1part.,29 à la température ordinaire, dans 31part.,5 d'alcool absolu, dans 890 parties d'éther (Eder) (1).

Ce sel peut être sublimé sans fusion ni décomposition. A l'air, il devient peu à peu jaunâtre et rougit alors le papier de tournesol.

Le moyen le plus simple et le meilleur pour le préparer, consiste à saturer directement l'ammoniaque par l'acide bromhydrique en solution.

§ 22. — BROMHYDRATES D'AMMONIAQUE AMMONIACAUX

M. Troost a obtenu trois autres combinaisons définies de l'acide bromhydrique et de l'ammoniaque, en appliquant les mêmes méthodes de préparation que pour les chlorhydrates ammoniacaux. Il a constaté de même leur existence réelle (2).

Bromhydrate biammoniacal. — Le premier composé a pour formule $BrH,2\,AzH^3$ et n'a pas son analogue dans les combinaisons de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque; il présente aux diverses températures les tensions de dissociation suivantes :

Températnres.	Tensions de dissociation.
degrés.	
— 27,0	90 millimètres.
— 24,0	110 —
— 19,0	145 —
— 10,0	210 —
— 6,5	245 —
— 3,0	290 —

(1) *Dingl. Polyt. Journ.*, t. CXXXI, p. 189.
(2) *Compt. rend.*, t. LXXXXII, p. 715.

Températures.	Tensions de dissociation.
—	—
degrés.	
0,0	350 millimètres.
+ 9,0	585 —
+ 14,8	775 —
+ 20,0	1025 —
+ 26,0	1320 —
+ 31,0	1660 —

Bromhydrate tétra-ammoniacal. — Le second et le troisième composé correspondent aux chlorhydrates décrits plus haut. Le bromhydrate tétra-ammoniacal a pour formule BrH,4 AzH^3. Il fond à +6 degrés. Le liquide reste en surfusion jusqu'à une température de — 20 degrés, température à laquelle il se prend en une masse cristalline translucide. Ses cristaux, qui présentent l'aspect de tables rhomboïdales, dépolarisent énergiquement la lumière. Le sel est anhydre. Voici ses tensions de dissociation à diverses températures.

Températures.	Tensions de dissociation.
—	—
degrés.	
— 27,0	160 millimètres.
— 23,0	180 —
— 14,5	240 —
— 9,0	300 —
— 5,0	405 —
0,0	570 —
+ 7,0	840 —
+ 9,8	910 —
+ 14,6	1145 —
+ 19,5	1365 —
+ 25,0	1600 —
+ 30,1	1845 —

Bromhydrate hepta-ammoniacal. — Le troisième composé contient 7 équivalents d'ammoniaque pour 1 équivalent d'acide bromhydrique; sa formule est BrH,7 AzH^3. Il fond vers — 20 degrés. Le liquide présente tous les caractères de la surfusion ; il ne se prend souvent en masse cristalline que vers —45 degrés. Il est impossible de constater une forme cristalline ou une propriété optique pour le distinguer du sel précédent, mais son aspect est complètement différent.

Sa tension de dissociation est beaucoup plus considérable que celle des deux précédents et varie plus rapidement :

Températures.	Tensions de dissociation.
—	—
degrés.	
— 32,0	540 millimètres.
— 27,8	655 —
— 25,5	690 —
— 25,3	700 —

Températures. — degrés.	Tensions de dissociation. —
— 21,8	835 millimètres.
— 18,8	900 —
— 15,0	1045 —
— 12,0	1200 —
— 10,0	1280 —
— 8,0	1420 —
— 5,0	1590 —
— 2,8	1745 —

§ 23. — IODHYDRATE D'AMMONIAQUE (AzH^3,HI)

L'iodhydrate d'ammoniaque AzH^3,HI est formé par l'union de volumes égaux de gaz ammoniac et d'acide iodhydrique

Il cristallise en cubes extrêmement solubles dans l'eau. Il se dissout à la température ordinaire dans $0^{part.}$,60 d'eau, dans 4 parties d'alcool absolu, dans 210 parties d'éther (Eder). Il s'humecte à l'air. On peut le sublimer sans altération dans une atmosphère exempte d'oxygène ; mais, lorsqu'on opère au contact de l'air, il se décompose en partie ; de l'ammoniaque se dégage et le sublimé se colore en jaune. A l'air libre et à la température ordinaire, l'excès d'iode se volatilise et le sel devient blanc. Sa solution jaunit également à l'air en se chargeant d'ammoniaque libre.

Il absorbe les vapeurs d'acide sulfurique anhydre en donnant une masse rouge brun et un dégagement d'acide sulfureux.

On le prépare en saturant par l'ammoniaque une solution d'acide iodhydrique.

Iodhydrate d'ammoniaque ioduré. — De même que l'iodure de potassium, l'iodure d'ammonium peut dissoudre un excès d'iode. Il se forme ainsi probablement des composés analogues à ceux que l'on obtient avec l'iode et l'iodure de potassium. Ce sont des composés qui doivent prendre naissance par l'action de l'air sur l'iodhydrate d'ammoniaque solide ou en solution.

§ 24. — IODHYDRATES D'AMMONIAQUE AMMONIACAUX.

L'acide iodhydrique se comporte avec le gaz ammoniac, comme l'acide bromhydrique, et forme trois composés correspondant aux trois bromhydrates ammoniacaux (1).

Iodhydrate biammoniacal. — Le premier composé a pour formule IH,2AzH^3. Voici ses tensions de dissociation à diverses températures :

(1) *Compt. rend.*, t. LXXXXII, p. 717.

Températures.	Tensions de dissociation.
degrés.	
— 27,0	10 millimètres.
— 16,0	17 —
— 14,0	20 —
— 10,0	27 —
— 5,8	38 —
0,0	57 —
+ 9,0	100 —
+ 19,0	180 —
+ 27,0	280 —
+ 35,0	455 —
+ 50,0	940 —
+ 56,0	1140 —

Ainsi qu'on le voit, ces tensions de dissociation sont relativement faibles.

Iodhydrate tétra-ammoniacal. — Un second a pour formule $HI,4AzH^3$. Il fond vers —12 degrés. Le liquide reste facilement en surfusion.

Sa tension de dissociation croît plus rapidement que celle du composé précédent :

Températures.	Tensions de dissociation.
degrés.	
— 27,0	130 millimètres.
— 23,0	135 —
— 19,0	150 —
— 14,0	180 —
— 9,8	235 —
— 5,0	290 —
0,0	380 —
+ 9,9	580 —
+ 14,6	700 —
+ 19,5	840 —
+ 25,0	995 —
+ 30,0	1160 —

Iodhydrate hepta-ammoniacal. — Un troisième composé a pour formule $HI,7AzH^3$. Il fond à —28°. Sa tension de dissociation croît très rapidement.

Températures.	Tensions de dissociation.
degrés.	
— 29,0	435 millimètres.
— 25,0	510 —
— 21,2	575 —
— 17,0	655 —
— 12,8	770 —
— 6,0	1000 —
— 5,0	1035 —
0,0	1250 —
+ 4,7	1415 —
+ 9,4	1620 —
+ 11,4	1735 —

Les composés hepta-ammoniacaux ne sont pas probablement les derniers termes de ces combinaisons singulières; mais la difficulté de maintenir longtemps constantes de très basses températures limite jusqu'ici les termes de ces séries de composés (Troost).

§ 25. — FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE (AzH^3,HFl)

Le fluorhydrate d'ammoniaque cristallise en prismes incolores, d'une saveur salée et piquante, qui, soumis à l'action de la chaleur, entrent en fusion avant de se sublimer. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, dont il enlève l'eau en formant une couche aqueuse qui se sépare à la partie inférieure du vase. Il ne s'altère pas à l'air. Sa solution aqueuse perd de l'ammoniaque même à la température ordinaire.

Ce sel attaque le verre avec violence en donnant de l'ammoniaqne et du fluosilicate d'ammoniaque; il le corrode même à l'état sec, par simple contact, aussi doit-on le conserver dans des vases de platine ou de gutta-percha.

Chauffé avec un métal alcalin, il fournit un fluorure, de l'hydrogène et de l'ammoniaque.

Préparation. — On le prépare en chauffant dans un creuset de platine un mélange intime de 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque avec 2 parties un quart de fluorure de sodium; les deux sels étant très secs et finement pulvérisés. On peut se servir pour cette préparation d'un creuset de platine muni d'un couvercle concave, dont on remplit la cavité d'eau que l'on remplace à mesure qu'elle s'évapore dans le courant de l'opération. Si l'on chauffe doucement le fond du creuset, le fluorhydrate d'ammoniaque vient se sublimer au couvercle, dont la température ne peut excéder 100 degrés (Berzelius); si le mélange n'était pas bien desséché, il se dégagerait de l'ammoniaque au commencement de l'expérience et le produit serait mêlé avec un sel acide.

On peut aussi le préparer en saturant directement l'acide fluorhydrique par l'ammoniaque. On peut employer l'acide fluorhydrique du commerce, qui contient du fluorure de silicium, du fer, du plomb et du fluorure de calcium. On le sature par de l'ammoniaque mélangée à du carbonate et à du sulfhydrate d'ammoniaque; on laisse déposer, et l'on évapore à sec au bain-marie dans un vase de platine, en remuant avec une spatule et ajoutant de temps en temps un peu de carbonate d'ammoniaque solide (H. Rose) (1).

Usages. — Il sert à graver sur verre. On se sert de sa solution aqueuse, que l'on porte avec un pinceau sur le mastic qui couvre le verre, et sur lequel on a tracé avec une pointe les traits du dessin. Quand la solution s'est évaporée sur le verre, on enlève avec de l'eau le sel restant.

On a aussi proposé de l'employer pour la désagrégation des silicates dans les analyses.

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CVIII, p. 19.

Fluorhydrates d'ammoniaque ammoniacaux. — Quand on introduit du fluorhydrate d'ammoniaque sec dans du gaz ammoniac, ce sel absorbe promptement une portion du gaz. Il est probable qu'il se forme une série de composés ammoniacaux analogues à ceux que l'on peut obtenir avec le chlorhydrate, le bromhydrate et l'iodhydrate d'ammoniaque, et que le premier au moins de ces composés a, à la température ordinaire, une tension de dissociation inférieure à la pression atmosphérique, puisqu'on peut le préparer à cette température et à cette pression.

Le fluorhydrate d'ammoniaque ammoniacal dégage son excès d'ammoniaque et redevient neutre, quand on le sublime.

Fluorhydrate d'ammoniaque acide. — Nous avons vu que la solution de fluorhydrate d'ammoniaque neutre perd de l'ammoniaque par l'évaporation. On peut obtenir un fluorhydrate acide, quand on fait évaporer une dissolution de fluorhydrate neutre, soit à l'aide de la chaleur, soit spontanément. Par l'évaporation à une température de 36 à 40 degrés, on obtient, quand la liqueur commence à acquérir plus de consistance, une masse cristallisée, grenue, qui peut être séchée sur du papier buvard, et qui ne s'altère pas à l'état sec; mais à la température ordinaire, elle tombe si promptement en déliquescence, que la masse en éprouve un mouvement particulier (Berzelius).

Ce sel est volatil; sa vapeur possède une odeur très irritante. Il attaque facilement le verre.

On le regarde comme un bifluorhydrate, $AzH^3,2HFl$.

§ 26. — HYDROFLUOBORATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4Fl,BoFl^3$)

L'hydrofluoborate d'ammoniaque cristallise de ses solutions aqueuses en prismes à six pans terminés par un biseau. Il a la même saveur que le chlorhydrate d'ammoniaque; il rougit le tournesol; il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Le sel sec ne peut être sublimé complètement sans éprouver d'altération, et l'on peut le purifier par sublimation de l'acide borique qu'il peut contenir. Le sel sublimé ne présente aucune trace de cristallisation, et aux endroits qui étaient les plus rapprochés du feu, il se présente sous la forme d'une masse demi-fondue et translucide. Il n'attaque pas le verre. Si l'on sature sa solution par un excès d'ammoniaque, la solution ammoniacale évaporée laisse cristalliser le sel primitif.

Préparation. — On prépare l'hydrofluoborate d'ammoniaque en ajoutant de l'acide borique à une solution de fluorhydrate d'ammoniaque; il se dégage immédiatement de l'ammoniaque, et l'hydrofluoborate d'ammoniaque se forme d'après l'équation suivante :

$$BoO^3 + 4AzH^4Fl = 3AzH^3 + AzH^4Fl,BoFl^3 + 3HO.$$

Si l'on a employé la proportion exacte d'acide borique, le sel cristallise par

l'évaporation de la liqueur. On peut aussi le purifier en évaporant à sec et sublimant. Il est à remarquer que dans cette réaction l'acide borique déplace l'ammoniaque, comme le ferait un alcali.

§ 27. — HYDROFLUOSILICATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4Fl,SiFl^2$)

L'hydrofluosilicate de baryte cristallise par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse en gros cristaux transparents, brillants, qui se présentent sous la forme de prismes à six pans, très solubles dans l'eau. Il rougit le papier de tournesol. Soumis à l'action de la chaleur, il décrépite et se sublime ensuite sans entrer en fusion. L'ammoniaque précipite une partie de l'acide silicique de ce sel.

Préparation. — Il est difficile de l'obtenir par voie humide, car l'ammoniaque, mêlée avec de l'acide hydrofluosilicique, en précipite une portion d'acide silicique, qui se redissout toutefois pendant l'évaporation. Il est préférable de le préparer par voie sèche, en sublimant un mélange d'hydrofluosilicate de potasse avec du chlorhydrate d'ammoniaque finement pulvérisé, opération qui s'exécute très bien dans des vases de verre. Le sel sublimé forme une masse cohérente non cristalline.

§ 28. — CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE (AzH^4C^2Az)

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé par l'union de volumes égaux d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque. C'est un sel incolore; il cristallise en cubes très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Il est très volatil, les gaz qu'il dégage font équilibre à la température de 22 degrés à une pression de $0^m,45$, et à 36 degrés à la pression atmosphérique. Il se condense en cristaux cubiques et se décompose en peu de temps en une masse charbonneuse qui conserve la forme des cristaux. Le contact de l'air accélère encore sa destruction. Si l'on introduit une petite quantité de ce sel dans une éprouvette contenant de l'air, il s'y vaporise aussitôt, et augmente dans les premiers moments le volume du gaz. Mais bientôt une réaction s'établit entre l'oxygène et la vapeur, le volume gazeux diminue et il se dépose une multitude de gouttelettes. Dans le gaz hydrogène, la vapeur du cyanhydrate d'ammoniaque se décompose moins vite que dans l'air. Cependant, au bout de quelques heures, le vase contenant le mélange se recouvre çà et là de matières charbonneuses.

Les vapeurs qu'il dégage en se vaporisant occupent 4 volumes, comme celles des sels formés par l'ammoniaque avec les autres hydracides. Il est probable qu'elles sont décomposées complètement en acide cyanhydrique et ammoniaque. Ces vapeurs sont inflammables et brûlent avec une flamme jaune. Leur odeur est à la fois prussique et ammoniacale. Il est très vénéneux, et ses effets physiologiques sont identiques à ceux de l'acide cyanhydrique. Sa réaction est alcaline au tournesol.

Le chlore et le brome le convertissent en chlorure ou bromure de cyanogène et en chlorhydrate ou bromhydrate d'ammoniaque.

Préparation. — On le prépare en solution en mélangeant dans des proportions équivalentes l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque.

Le sel solide s'obtient :

1° Par l'action du gaz ammoniac sur le charbon chauffé au rouge (1). Il se forme du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène d'après l'équation

$$2C + 2AzH^3 = AzH^3C^2AzH + H^2.$$

On fait passer un courant de gaz ammoniac bien desséché dans un tube de porcelaine contenant des morceaux de charbon de bois chauffés au rouge. Le tube de porcelaine communique avec un tube en U refroidi dans un mélange réfrigérant. L'hydrogène, qui entraîne toujours de l'acide cyanhydrique, doit être avec soin chassé à l'extérieur (Langlois).

Si l'on n'opère pas à une température trop élevée, le gaz qui se dégage ne contient pas sensiblement d'azote, ce qui montre que la réaction peut se produire à une température inférieure à celle où l'ammoniaque se décompose.

2° On peut le préparer plus facilement en distillant au bain-marie un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de cyanure de mercure, desséchés et pulvérisés, dans des rapports équivalents. Le mélange entre en fusion, il se dégage en abondance du cyanhydrate d'ammoniaque, tandis qu'il reste dans la cornue du bichlorure de mercure. On réussit aussi en substituant au cyanure de mercure le ferrocyanure de potassium (Bineau) (2).

§ 29. — CYANATE D'AMMONIAQUE (AzH^4,C^2AzO^2)

Le cyanate d'ammoniaque s'obtient en faisant arriver des vapeurs d'acide cyanique dans du gaz ammoniac sec. Il se forme ainsi une matière blanche, floconneuse, cristalline. Le cyanate d'ammoniaque est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; la solution aqueuse présente, lorsqu'on vient de la préparer, tous les caractères des cyanates; elle donne de l'ammoniaque par l'action des bases étendues, de l'acide cyanique par l'action des acides dilués. Mais si l'on porte cette solution à l'ébullition, le cyanate d'ammoniaque se transforme immédiatement en un corps isomère, l'*urée* $C^2H^4Az^2O^2$, principe naturel de l'urine, qui ne présente ni les caractères des cyanates, ni ceux des sels ammoniacaux. Cette transformation du cyanate d'ammoniaque en urée en présence de l'eau se produit même à froid et se termine en deux ou trois jours. Elle peut se produire encore sur le cyanate d'ammoniaque sec. Il suffit pour cela de la fondre légèrement.

Cette production de l'urée par l'action de l'eau sur le cyanate d'ammoniaque

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. I, p. 111.
(2) *Ibid.*, t. LXVII, p. 231, et t. LXX, p. 263.

a été découverte, en 1828, par Wöhler. C'est la première synthèse d'un composé naturel que l'on ait effectuée (1).

Préparation. — La facilité avec laquelle le cyanate d'ammoniaque se transforme en urée a fait penser pendant quelque temps que ce sel n'existait pas, Wöhler n'ayant obtenu que de l'urée par l'action de l'ammoniaque sur l'acide cyanique. Cependant elle a été obtenue deux ans plus tard par l'action de ce gaz ammoniac sur les vapeurs d'acide cyanique, ainsi que nous l'avons vu, par Liebig et Wöhler (2).

On peut encore le préparer en faisant arriver du gaz ammoniac dans une solution éthérée d'acide cyanique.

On le prépare encore en traitant à une faible chaleur, 30 à 35 degrés, le cyanate de plomb par l'ammoniaque, ou le cyanate d'argent par le chlorhydrate d'ammoniaque.

§ 30. — SULFOCYANATE D'AMMONIAQUE (AzH^4,C^2AzS^2)

Le sulfocyanate d'ammoniaque cristallise de ses solutions aqueuses très concentrées, en tables anhydres, très déliquescentes, fusibles à 159 degrés (Reynolds); il est très soluble dans l'eau et absorbe en se dissolvant une grande quantité de chaleur. Lorsqu'on mélange à 13 degrés 133 parties de ce sel avec 100 parties d'eau, la température s'abaisse jusqu'à — 18 degrés. Il est aussi très soluble dans l'alcool.

Lorsque le sulfocyanate d'ammoniaque est chauffé peu à peu jusqu'à 170 degrés, il se transforme partiellement en sulfo-urée $C^2H^4Az^2S^2$, isomérique avec le sulfocyanate d'ammoniaque, par une réaction tout à fait comparable à celle qui transforme le cyanate d'ammoniaque en urée (Reynolds) (3). Mais cette transformation est limitée; la sulfo-urée régénère en effet, vers 160 à 170 degrés, une certaine quantité de sulfocyanate d'ammoniaque. Il paraît s'établir un équilibre entre ces deux réactions. Mais la sulfo-urée qui se produit subit en même temps d'autres transformations, dont les produits réagissent sur le sulfocyanate d'ammoniaque non transformé. Parmi les produits de l'action de la chaleur sur le sulfocyanate d'ammoniaque, produits qui se forment de la sorte et que l'on étudiera autre part, nous signalerons le sulfocyanate de guanidine $C^2AzHS^2,C^2H^5Az^3$, qui se forme entre 180 et 190 degrés, en même temps que du sulfocarbonate d'ammoniaque, d'après l'équation

$$5\,AzH^4,C^2AzS^2 = C^2S^4(AzH^4S)^2 + 2\,C^2AzHS^2,C^2H^5Az^3,$$

dans des proportions presque théoriques; le mélam $C^6H^6Az^6$ et l'hydromellon $C^{12}H^3Az^9$, qui restent comme résidus dans la distillation sèche du sulfocyanate

(1) *Ann. de Pogg.*, t. XII, p. 253.
(2) *Ibid.*, t. XX, p. 393.
(3) *Journ. Chem. Soc.*, 2e sér., t. VII, p. 1.

d'ammoniaque, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque, d'après les équations :

$$4AzH^3,C^2AzS^2 = C^2S^4 + 4HS + 2AzH^3 + C^6H^6Az^6,$$
$$2C^6H^6Az^6 = 3AzH^3 + C^{12}H^3Az^9.$$

Préparation. — 1° On l'obtient en décomposant le sulfocyanate de cuivre par le sulfhydrate d'ammoniaque, filtrant et évaporant.

2° On peut aussi employer le procédé de Liebig, consistant à traiter par l'acide cyanhydrique du sulfhydrate d'ammoniaque contenant du soufre en dissolution : 2 parties d'ammoniaque d'une densité de 0,95, saturées d'hydrogène sulfuré, sont mélangées avec 6 parties d'ammoniaque de même densité ; on y ajoute 2 parties de fleur de soufre et l'acide cyanhydrique provenant de la distillation d'un mélange de 6 parties de ferrocyanure de potassium, 3 d'acide sulfurique et 18 parties d'eau. On chauffe le mélange au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de soufre et que le liquide ait pris une couleur jaune. On chasse ensuite le sulfhydrate en excès par ébullition ; on filtre et l'on évapore jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi 3part.,3 à 3part.,5 de sulfocyanate d'ammoniaque parfaitement blanc (1).

Cette formation du sulfocyanate d'ammoniaque par le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide cyanhydrique est utilisée pour caractériser ce dernier.

3° Ce composé se forme encore dans la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque (Zeise). On peut se rendre compte de sa formation par l'équation

$$C^2S^4 + 4AzH^3 = AzH^4,C^2AzS^2 + 2AzH^4S.$$

Cette réaction donne encore un autre mode de préparation.

On met en contact pendant vingt-quatre heures un mélange de 15 volumes d'ammoniaque, 2 volumes de sulfure de carbone et 15 volumes d'alcool à 86° cent. Le mélange se colore en jaune-orange. On l'abandonne pendant vingt-quatre heures, et au bout de ce temps on agite ; le sulfure de carbone achève de se dissoudre. On distille alors les deux tiers du liquide et l'on évapore le résidu à cristallisation. Le sulfocyanate d'ammoniaque, dont on obtient une quantité sensiblement égale à celle du sulfure de carbone employé, est purifié par une seconde cristallisation. L'alcool qui a passé à la distillation contient beaucoup de sulfhydrate d'ammoniaque ; il peut servir pour des opérations ultérieures (Millon) (2).

M. Gélis ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque au sulfure de carbone et à l'ammoniaque, et émulsionne le mélange en l'agitant avec 2 ou 3 pour 100 d'une huile grasse quelconque (3).

D'après M. Gélis la préparation se fait en deux phases :

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 126.
(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e sér., t. XXXVIII, p. 401.
(3) *Ibid.*, 3e sér., t. XXXIX, p. 95.

Il se produit d'abord du sulfocarbonate d'ammoniaque par l'union du sulfure de carbone et du sulfhydrate d'ammoniaque :

$$CS^2 + AzH^4S = CS^2AzH^4S.$$

Ce dernier se décompose immédiatement, vers 90 à 100 degrés, en hydrogène sulfuré et sulfocyanate d'ammoniaque, d'après l'équation

$$2\,CS^2AzH^4S = AzH^4C^2AzS^2 + 4\,HS.$$

La première réaction est terminée au bout de quelques heures, et le liquide s'éclaircit ; on décante la couche huileuse claire, qui peut servir pour des opérations ultérieures, et l'on distille le liquide. Le sulfocarbonate d'ammoniaque se transforme en sulfocyanate, et il se dégage des quantités considérables d'hydrogène sulfuré, de sulfhydrate de sulfure d'ammonium et même de sulfhydrate neutre, formés aux dépens de l'ammoniaque en excès, qui se condensent dans le récipient et qu'on peut faire servir à de nouvelles opérations en y ajoutant du sulfure de carbone. Il reste dans la cornue une solution incolore qui contient le sulfhydrate d'ammoniaque et qu'on évapore jusqu'à cristallisation.

Le sulfocyanate d'ammoniaque se rencontre dans les liquides condensés provenant de la fabrication du gaz d'éclairage (Schlagdenhauffen) (1). C'est à la présence de ce corps et à des traces de fer qu'est due la coloration rouge de certains aluns fabriqués avec le sulfate d'ammoniaque provenant des usines à gaz.

Usages. — Le sulfocyanate d'ammoniaque dissout les sels d'argent. Il est employé en photographie comme fixatif.

§ 31. — SÉLÉNIOCYANATE D'AMMONIAQUE (AzH^4,C^2AzSe^2)

Ce sel correspond au cyanate et au sulfocyanate. C'est une combinaison de l'ammoniaque avec l'acide séléniocyanique C^2AzS^2, découvert par Berzelius.

Il cristallise en petites aiguilles extrêmement déliquescentes, très alcalines au tournesol. Les acides en séparent de l'acide cyanhydrique et du sélénium, ainsi que cela a lieu avec tous les autres séléniocyanates. Il s'obtient par l'acide sulfocyanique libre, et l'ammoniaque.

§ 32. — SULFHYDRATE NEUTRE D'AMMONIAQUE (AzH^3,HS)

Le sulfhydrate d'ammoniaque, ou sulfure d'ammonium AzH^3,HS est formé par 4 volumes d'ammoniaque unis à 2 volumes d'acide sulfhydrique. Lorsqu'on met ces deux gaz en présence à la température ordinaire, il ne se forme que du

(1) *Répertoire de chim. appliquée*, t. I, p. 100.

bisulfhydrate $AzH^3,2HS$ (voy. p. 37). Pour obtenir le sulfhydrate neutre anyhdre, il est nécessaire de refroidir à une basse température, par exemple dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, le vase dans lequel on fait arriver les deux gaz, l'ammoniaque étant en excès. On trouve ainsi que les deux gaz se combinent dans les proportions qui correspondent au sulfhydrate neutre d'ammoniaque (Bineau) (1).

Le sulfhydrate d'ammoniaque à l'état solide se présente sous la forme d'aiguilles ou de lames incolores, très alcalines au papier de tournesol, et dont l'existence n'est permanente qu'à une basse température; à la température ordinaire, il abandonne la moitié de son ammoniaque et se transforme en sulfhydrate de sulfure. Son aspect est le même que celui de ce dernier.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est très soluble dans l'eau; il est vénéneux.

Sa solution aqueuse est très fréquemment employée comme réactif dans les laboratoires pour précipiter les sulfures solubles dans les acides. On la prépare ordinairement en divisant en deux portions égales une solution d'ammoniaque, saturant la première par l'acide sulfhydrique gazeux, ce qui donne du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, et ajoutant ensuite la deuxième portion d'ammoniaque, ce qui transforme le sulfhydrate de sulfure d'ammonium $AzH^3,2HS$ en sulfhydrate $2(AzH^3,HS)$.

On peut encore la préparer par double décomposition en précipitant du monosulfure de baryum par du carbonate d'ammoniaque.

Cette solution, comme celle des sulfures alcalins, s'altère au contact de l'air. Elle absorbe l'oxygène, en se colorant en jaune, par suite de la formation d'un polysulfure d'ammonium, qui se transforme ensuite en hyposulfite, en sulfite et en sulfate d'ammoniaque.

La solution jaune de sulfhydrate d'ammoniaque est rapidement décolorée quand on la met en contact avec du cuivre, du plomb ou de l'argent; cette réaction a été proposée pour décolorer le sulfhydrate d'ammoniaque jaune.

Le cuivre n'est attaqué que très lentement par le sulfhydrate d'ammoniaque incolore; cependant, en prolongeant l'action, on obtient du sous-sulfure de cuivre cristallisé Cu^2S; il se produit, en outre, un dégagement d'hydrogène.

L'argent est sans action sur le sulfhydrate d'ammoniaque incolore.

Le cuivre se recouvre, dans une solution de sulfhydrate d'ammoniaque chargée de soufre, de cristaux rouge-cinabre qui auraient pour formule $Cu(AzH^4)S^7$. En même temps la solution retient du cuivre, qui se précipite lorsqu'on l'étend d'eau.

L'argent placé dans le sulfhydrate jaune se recouvre d'une couche cristalline grise de sulfure d'argent.

L'étain et le nickel sont attaqués aussi assez profondément, mais les sulfures se dissolvent dans le réactif.

Le fer s'y recouvre d'un dépôt velouté noir.

Lorsqu'on arrose de l'oxyde de cuivre avec du sulfhydrate d'ammoniaque incolore, il se produit un polysulfure d'ammonium, et la température s'élève.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXX, p. 261.

Cette réaction est due à la mise en liberté du soufre d'après l'équation

$$2\,CuO + 2\,AzH^3,HS = Cu^2S + 2\,AzH^3 + 2\,HO + S.$$

Cependant le sous-sulfure de cuivre qui se produit est mélangé à du sulfure.

Le peroxyde de plomb produit une réaction analogue, mais non le protoxyde (Merz et Weith, Priwoznick, Heumann) (1).

§ 33. — SULFHYDRATES BASIQUES D'AMMONIAQUE

M. Troost a obtenu diverses combinaisons formées par l'union de l'acide sulfhydrique avec un excès d'ammoniaque, et dont il n'a pas encore donné les propriétés et les tensions de dissociation. L'une se présenterait à zéro en cristaux qui paraissent orthorhombiques, et agiraient énergiquement sur la lumière polarisée, propriété que n'ont pas les cristaux connus de bisulfhydrate d'ammoniaque. Une seconde serait solide à — 8 degrés, mais susceptible de rester en surfusion jusqu'aux environs de — 25 degrés. Une troisième n'aurait pu être solidifiée à — 55 degrés (2).

§ 34. — POLYSULFURES D'AMMONIUM

Le sulfhydrate d'ammoniaque peut se combiner à un ou plusieurs équivalents de soufre, et former des polysulfures d'ammonium comparables aux polysulfures alcalins (3). On obtiendrait ainsi les composés suivants :

Bisulfure d'ammonium, AzH^4S^2. — Ce composé peut être obtenu anhydre ou en solution.

On l'obtient à l'état anhydre en faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge de la vapeur de soufre et de chlorhydrate d'ammoniaque, et condensant les produits dans un récipient refroidi dans un mélange réfrigérant. Le bisulfure d'ammonium se condense dans ce récipient sous la forme de volumineux cristaux jaunes, extrêmement déliquescents, qui fondent en formant une solution jaune foncé. Les acides le décomposent avec un dépôt de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré.

Il se trouve contenu à l'état hydraté, en même temps que d'autres polysulfures d'ammonium, dans la *liqueur fumante de Boyle*, qui se prépare en distillant un mélange de 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque, 1 partie de chaux et 1/2 partie de soufre. La liqueur fumante de Bayle est un liquide jaune, oléagineux, très volatil, d'une odeur fétide; elle répand à l'air des fumées blanches.

(1) *Zeitschrift für Chem.*, n. s., t. V, p. 241. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIV, p. 46. — *Deutsche Chem. Gesellschaft*, t. VI, p. 748.
(2) *Compt. rend.*, t. LXXXVIII, p. 1267.
(3) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXIV, p. 460.

Tétrasulfure d'ammonium, AzH^4S^4. — Ce corps s'obtient en faisant passer alternativement de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique dans l'eau mère d'où on a séparé le composé suivant. Il cristallise en gros prismes jaunes transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Fritzsche).

Pentasulfure d'ammonium, AzH^4S^5. — Ce corps s'obtient en mélangeant du soufre dans une dissolution aqueuse concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque ou de sulfhydrate de sulfure d'ammonium, et en faisant arriver successivement dans ce mélange du gaz ammoniac et de l'acide sulfhydrique, de manière à concentrer la liqueur et à permettre ainsi à une grande quantité de soufre d'entrer en combinaison. Au bout d'un certain temps, la dissolution se prend en une masse cristallisée; on fait recristaller les cristaux dans l'eau chaude. Il se dépose par refroidissement de beaux prismes à quatre pans, d'une couleur jaune, et correspondant à la formule AzH^4S^5. Ces cristaux sont solubles dans l'eau; la solution est altérée par l'action de l'air et de l'acide carbonique (Fritzsche).

Heptasulfure d'ammonium, AzH^4S^7. — Ce corps se forme par la décomposition spontanée du pentasulfure d'après l'équation

$$2(AzH^4,S^5) = AzH^4S^7 + AzH^3 + HS + 2S.$$

Mais cette décomposition est fort lente. On le prépare plus facilement en dissolvant le pentasulfure dans son eau mère, et laissant refroidir la liqueur chaude sous une cloche, à l'abri du contact de l'air. Il se dépose bientôt des cristaux rouge-rubis, qui sont de l'heptasulfure, et formés d'après l'équation

$$3AzH^4S^5 = AzH^4S + 2(AzH^4S^7).$$

La chaleur et l'eau décomposent ce corps, ainsi que le pentasulfure, en soufre et en sulfures moins sulfurés. Il est soluble dans l'alcool (Fritzsche). Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier corps, et moins facilement altérable à l'air, surtout quand on le conserve à l'abri des rayons directs de la lumière (Fritzsche).

§ 35. — SULFHYDRATE DE SULFURE D'AMMONIUM (AzH^4S,HS)

Ce corps est formé par l'union de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique à volumes égaux. Du reste, à la température ordinaire, l'union de ces deux corps se fait toujours dans ces proportions. Il se condense ainsi sous la forme de feuilles ténues, transparentes, incolores, très facilement sublimables. Nous avons vu (page 38) que ce sel se décompose complètement par la volatilisation. Exposé à l'air, il attire fortement l'humidité, et redevient jaune en se transformant en sulfure d'ammonium.

Sa dissolution se prépare en saturant l'ammoniaque par l'acide sulfhydrique;

elle subit, sous l'action de l'oxygène de l'air, la même altération que le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il est plus facilement attaqué par le cuivre que le sulfhydrate d'ammoniaque; il se forme d'abord du sulfure de cuivre et de l'hydrogène, puis les produits résultant de l'action du cuivre sur le sulfhydrate d'ammoniaqne. Le cuivre platiné est attaqué avec beaucoup d'énergie par le sulfhydrate de sulfure d'ammonium (Merz et Weith).

§ 36. — SÉLÉNHYDRATE D'AMMONIAQUE (AzH^3,HSe et AzH^4Se,HSe)

Le gaz sélénhydrique ne se comporte pas vis-à-vis de l'ammoniaque exactement comme le gaz sulfhydrique; tandis que celui-ci, à la température ordinaire, ne peut jamais former qu'un bisel, le premier s'unit à l'ammoniaque en deux proportions différentes.

Lorsque l'acide sélénhydrique est en excès, il se condense un volume d'ammoniaque égal au sien; c'est par conséquent un bisélénhydrate qui se produit. Ce sel, qui correspond au sulfhydrate de sulfure d'ammonium, est, comme lui, blanc et cristallin; il a une tension de vapeur moindre que le dernier. Son odeur tient à la fois de celle de l'ammoniaque et de celle de l'acide sélénhydrique.

Lorsqu'on ajoute au gaz sélénhydrique un excès d'ammoniaque, il en absorbe un volume sensiblement double du sien pour donner naissance à un sel blanc, semblable au précédent, mais qui correspond au sulfhydrate neutre.

Si l'on mêle à volumes égaux les deux gaz, il reste une portion d'acide sélénhydrique qui ne se condense pas. Il se forme probablement dans ce cas un peu de sélénhydrate neutre.

On décompose rapidement les sélénhydrates d'ammoniaque en mettant le sélénium en liberté. Dans les premiers instants, ce sélénium apparaît avec une couleur rouge; mais bientôt après il forme une couche plus épaisse et rend brun noir les parois du tube où le sel s'était attaché (Bineau) (1).

§ 37. — TELLURHYDRATE D'AMMONIAQUE (AzH^4Te,TeH)

Le tellurhydrate d'ammoniaque, obtenu en présence d'un excès d'acide, est un bisel; il se dépose en feuilles cristallines blanches (Bineau) (2).

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXVII, p. 229.
(2) *Ibid.*, p. 231.

SELS FORMÉS PAR L'AMMONIAQUE ET LES OXACIDES

§ 38. — SULFATES D'AMMONIAQUE

L'acide sulfurique (acide bibasique) forme avec l'ammoniaque deux sels correspondant aux sulfates de potasse neutre et acide :

1° Le sulfate neutre, $S^2O^6,2(AzH^3HO)$;

2° Le sulfate acide, S^2O^6,HO,AzH^3HO;

3° Mitscherlich a décrit aussi une combinaison du sulfate neutre et du sulfate acide : $S^2O^6,2(AzH^3HO) + S^2O^6HO,AzH^3HO$.

1° *Sulfate neutre*, $S^2O^6,2(AzH^3HO)$. — Le sulfate neutre d'ammoniaque, est isomorphe avec le sulfate neutre de potasse, et cristallise comme ce dernier en cristaux transparents, anhydres, qui sont des prismes orthorhombiques à six faces terminés par des pyramides :

$$mm = 121°,8'$$
$$e^1e^1 = 111°,15'.$$

Leur saveur est piquante et amère; ils n'ont pas d'odeur sensible. Ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

100 grammes d'eau dissolvent

degrés.	gr.		
A 0...........	71,00	de sulfate neutre	d'ammoniaque.
10...........	73,65	—	—
20...........	76,30	—	—
30...........	78,95	—	—
40...........	81,60	—	—
50...........	84,25	—	—
60...........	86,90	—	—
70...........	89,55	—	—
80...........	92,20	—	—
90...........	94,85	—	—
100...........	97,50	—	—

La solution saturée bout à 107°,5.

On voit que la solubilité du sulfate d'ammoniaque croît proportionnellement à la température, comme celle du sulfate de potasse qui lui est isomorphe; les droites qui représentent ces solubilités ne s'éloignent pas beaucoup du parallélisme (Alluard) (1).

Le sulfate d'ammoniaque est sensiblement neutre au tournesol.

Sous l'influence de la chaleur, il décrépite; il fond à 140 degrés, et dégage

(1) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 500.

de l'ammoniaque vers 280 degrés, en même temps qu'il se forme du bisulfate, qui se détruit à son tour en produisant de l'azote, de l'eau et du bisulfite d'ammoniaque, qui se sublime. Au rouge, il se décompose en azote, soufre et eau :

$$S^2O^6,2(AzH^3,HO) = 2S + 2Az + 8HO.$$

Le sulfate d'ammoniaque forme un grand nombre de sels doubles, isomorphes avec les sels de potasse correspondants, et dans lesquels 1 équivalent d'oxyde d'ammonium AzH^4O remplace 1 équivalent de potasse.

Le sulfate d'ammoniaque s'unit aussi, de même que le chlorhydrate, à un grand nombre d'oxydes métalliques.

État naturel. — On rencontre le sulfate d'ammoniaque en petite quantité dans l'acide borique naturel et dans quelques schistes alumineux. D'après M. G. Ville, les *lagoni* de la Toscane renfermeraient assez de sulfate d'ammoniaque pour pouvoir être facilement exploités pour l'extraction de l'ammoniaque elle-même (1).

Préparation. — On le prépare industriellement comme le chlorhydrate d'ammoniaque, en saturant par l'acide sulfurique l'ammoniaque contenue dans les eaux ammoniacales que l'on obtient comme résidus dans la préparation du gaz de l'éclairage, dans les eaux-vannes, etc. Mais, en général, on ne sature pas directement ces eaux ammoinacales par l'acide sulfurique, car le sulfate impur qui se formerait ainsi ne pourrait être purifié par sublimation comme le chlorhydrate d'ammoniaque. On distille ces eaux ammoniacales seules, ou mieux additionnées de chaux, et l'on recueille dans de l'acide sulfurique étendu l'ammoniaque qui se dégage.

On peut encore transformer le carbonate d'ammoniaque contenu dans les eaux ammoniacales brutes, en sulfate d'ammoniaque, par double décomposition au moyen du sulfate de chaux :

$$CaOSO^3 + CO^2,AzH^3HO = CaOCO^2 + SO AzH^3HO,$$

en faisant passer ces eaux sur le sulfate de chaux naturel, jusqu'à ce que tout le carbonate d'ammoniaque ait été changé en sulfate. Le liquide est ensuite concentré et abandonné à la cristallisation.

Usages. — Le sulfate d'ammoniaque est employé comme engrais.

On l'emploie aussi dans la préparation de l'alun ammoniacal, du chlorhydrate d'ammoniaque (par double décomposition).

2° *Sulfate acide d'ammoniaque.* — C'est un sel déliquescent, qui cristallise en prismes orthorhombiques de 117°, avec les faces h^1, g^1, e^1 :

$$e^1e^1 = 106°,44'.$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1075.

Il est facilement cristallisable. Il est soluble dans son poids d'eau ; il se dissout aussi dans l'alcool ; sa saveur est acide et amère.

La chaleur le décompose en azote, eau et bisulfite d'ammoniaque qui se sublime ; au rouge, on obtient du soufre, de l'azote et de l'eau.

On prépare ce sel en unissant 1 équivalent d'acide sulfurique à 1 équivalent de sulfate neutre d'ammoniaque ou à 1/2 équivalent d'ammoniaque.

3° Le sulfate neutre et le sulfate acide forment une combinaison qui correspond à la composition d'un sesquisulfate, et qui a pour formule $S^2O^6,2(AzH^3HO) + S^2O^6HO,AzH^3HO$.

Ce composé cristallise en tables minces, non déliquescentes, clinorhombiques, et qui présentent les faces $p, h^1, b^{1/2}, d^{1/2}$:

$$pb^{1/2} = 102°,51'$$
$$pd^{1/2} = 113°,50'.$$

Il est isomorphe avec le composé potassique correspondant.

§ 39. — SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE ($NaOSO^3 + AzH^3HOSO^3 + 4HO$)

Ce sel s'obtient en évaporant la dissolution des deux sels jusqu'à cristallisation. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux (Mitscherlich).

§ 40. — SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE LITHINE ($LiOSO^3 + AzH^3HOSO^3$)

On le prépare en faisant évaporer lentement le mélange des deux sulfates à équivalents égaux. Il cristallise en tables clinorhombiques (1).

§ 41. — HYPOSULFATE D'AMMONIAQUE ($S^2O^5AzH^3HO + HO$)

On l'obtient par double décomposition en décomposant l'hyposulfate de manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque :

$$S^2O^5MnO + AzH^4S = MnS + S^2O^5AzH^3HO,$$

ou mieux en précipitant l'hyposulfate de baryte par le sulfate d'ammoniaque :

$$S^2O^5BaO + SO^3AzH^3HO = SO^3BaO + S^2O^5AzH^3HO.$$

Il se présente sous la forme de cristaux prismatiques, inaltérables à l'air,

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LI, p. 134.

solubles dans $0^{part.},79$ d'eau à 16 degrés, insolubles dans l'alcool. La chaleur le décompose en acide sulfureux et en sulfate d'ammoniaque.

§ 42. — SULFITES D'AMMONIAQUE

L'acide sulfureux, acide bibasique, forme deux sels avec l'ammoniaque :

1° Un sulfite neutre, $S^2O^4,2(AzH^3HO)$;

2° Un bisulfite, S^2O^4HO,AzH^3HO.

1° *Sulfite neutre* $S^2O^4,2(AzH^3HO) + 2HO$. — Ce sel cristallise en prismes orthorhombiques à six pans, terminés par des pyramides. Sa saveur est fraîche, âcre et sulfureuse. Il est soluble dans son poids d'eau froide, plus soluble à chaud.

Quand on le chauffe, il décrépite, perd une partie de l'ammoniaque et de l'eau, puis donne un sublimé de bisulfite d'ammoniaque.

Abandonné au contact de l'air, il s'humecte, puis redevient sec, en absorbant peu à peu l'oxygène et se transformant en sulfate.

On le prépare en faisant passer, jusqu'à refus, du gaz sulfureux dans une solution refroidie d'ammoniaque. Il se forme ainsi du bisulfite que l'on transforme en sel neutre en y ajoutant une égale quantité d'ammoniaque.

2° *Bisulfite* (S^2O^4HO,AzH^3HO). — Ce sel se forme en soumettant le sel précédent à l'action de la chaleur.

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il est sublimable sans décomposition.

§ 43. — HYPOSULFITE D'AMMONIAQUE (S^2O^2,AzH^3HO)

On obtient ce sel par double décomposition, en précipitant l'hyposulfite de chaux par le carbonate d'ammoniaque. La liqueur filtrée donne, par l'évaporation, des écailles rhomboïdales. Ces cristaux sont déliquescents. La chaleur les décompose en soufre, ammoniaque, eau et bisulfite d'ammoniaque qui se sublime.

§ 44. — SÉLÉNITES D'AMMONIAQUE

L'acide sélénieux forme plusieurs combinaisons avec l'ammoniaque :

1° Un sélénite neutre, $Se^2O^4,2(AzH^3HO)$.

2° Un sesquisélénite, $2Se^2O^4,2(AzH^3HO) + Se^2O^4,2HO$; combinaison du précédent avec l'acide sélénieux.

3° Un disélénite, Se^2O^4HO,AzH^3HO.

4° Un tétrasélénite, $Se^2O^4HO,AzH^3HO + Se^2O^4,2HO$, combinaison du précédent avec l'acide sélénieux (Nilson) (1).

(1) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXIII, p. 262.

1° *Sélénite neutre*, $Se^2O^4,2(AzH^3HO) + HO$. — Ce sel peut s'obtenir sous la forme de petites aiguilles blanches, en saturant par l'ammoniaque une solution alcoolique d'acide sélénieux. Ces cristaux perdent facilement de l'ammoniaque en se transformant en disélénite.

2° *Sesquisélénite*, $2Se^2O^4,2(AzH^3HO) + Se^2O^42HO$. — Ce sel s'obtient par l'évaporation d'une solution d'acide sélénieux dans l'ammoniaque aqueuse. Il cristallise en longs prismes déliquescents.

3° *Disélénite*, Se^2O^4HO,AzH^3HO. — Il cristallise d'une solution sirupeuse en prismes hygroscopiques.

4° *Tétrasélénite*, $Se^2O^4HO,AzH^3HO + Se^2O^4,2HO$. — Il cristallise d'une solution très concentrée, par l'évaporation dans le vide, en grands prismes très déliquescents. Il perd de l'ammoniaque par la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique.

§ 15. — TELLURATES D'AMMONIAQUE

L'acide tellurique forme avec l'ammoniaque trois combinaisons :

1° Un tellurate neutre, $Te^2O^6,2(AzH^3HO)$.

2° Un ditellurate, Te^2O^6HO,AzH^3HO.

3° Un quadritellurate, $Te^2O^6HO,AzH^3HO + Te^2O^6,2HO$, combinaison du précédent avec l'acide tellurique.

1° *Tellurate neutre*, $Te^2O^6,2(AzH^3HO)$. — Il s'obtient par combinaison directe de l'ammoniaque avec l'acide tellurique hydraté, en arrosant de l'acide tellurique pulvérisé avec de l'ammoniaque; il se forme une masse blanche que l'on dissout à chaud dans l'ammoniaque. Par le refroidissement, le sel neutre se dépose sous forme de flocons blancs non cristallins. On peut aussi l'obtenir cristallisé en le précipitant de sa dissolution ammoniacale concentrée par une addition de chlorhydrate d'ammoniaque. On peut aussi le préparer par double décomposition en faisant réagir le chlorhydrate d'ammoniaque sur le tellurate neutre de potasse. Il cristallise sous la forme de masse grenue, blanche, soluble dans l'eau.

2° *Ditellurate*, Te^2O^6HO,AzH^3HO. — Ce sel se prépare par double décomposition, par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur le ditellurate de potasse. Il se précipite sous la forme d'une masse visqueuse, fusible, peu soluble dans l'eau.

3° *Quadritellurate*, $Te^2O^6HO,AzH^3HO + Te^2O^6,2HO$. — Il s'obtient encore par double décomposition, par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur une solution concentrée de quadritellurate de soude. Il se précipite sous la forme

de flocons blancs peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il fond en se boursouflant et dégage de l'eau, tout en restant incolore.

§ 46. — TELLURITE D'AMMONIAQUE

On n'a pas obtenu de combinaison directe de l'acide tellureux avec l'ammoniaque.

On obtient un quadritellurite dont la formule serait $Te^2O^4HO,AzH^3HO + Te^2O^4,2HO + 2HO$, en dissolvant à chaud du chlorure de tellure dans une solution de carbonate d'ammoniaque, et ajoutant à la liqueur encore chaude du chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme ainsi un précipité lourd, grenu et amorphe, qui, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en donnant de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide tellureux (Berzelius).

§ 47. — PERCHLORATE D'AMMONIAQUE

Il cristallise en beaux prismes transparents rectangulaires, terminés par des biseaux. Il est soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'alcool. Il est neutre; sa solution aqueuse s'acidifie, en perdant de l'ammoniaque pendant l'évaporation. Si, dans une dissolution aqueuse concentrée de ce sel, on verse de l'acide perchlorique concentré, il se précipite du perchlorate neutre (Serullas) (1).

On le prépare en saturant l'acide perchlorique par l'ammoniaque; on l'obtient aussi par double décomposition, en mêlant du perchlorate de potasse finement pulvérisé avec une dissolution d'hydrofluosilicate d'ammoniaque, en ajoutant le perchlorate par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'hydrofluosilicate de potasse, ou en mêlant les sels secs dans des proportions équivalentes, et ajoutant de l'eau; la dissolution filtrée est évaporée jusqu'à une consistance convenable (Berzelius).

§ 48. — CHLORATE D'AMMONIAQUE (ClO^5,AzH^3HO)

Ce sel cristallise en fines aiguilles très déliées, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, d'une saveur extrêmement piquante. Il fulmine sur un corps chaud, à la manière du nitrate d'ammoniaque, mais avec une flamme rouge et à une température moins élevée. Il dégage, par sa décomposition, du chlore, de l'azote, des composés oxygénés de l'azote. Il peut cependant être sublimé à une température très peu supérieure à 100 degrés (2).

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLVI, p. 304.
(2) *Ibid.*, t. XCV, p. 97.

Le chlorate d'ammoniaque en dissolution se décompose par l'ébullition en dégageant du chlore et de l'azote.

Ce sel ne peut être conservé à l'état solide, à cause de son peu de stabilité, un seul cristal pouvant donner lieu à une explosion violente. Conservé pendant quelque temps, il jaunit, puis dégage un gaz qui irrite les yeux et les narines, et détone ensuite spontanément, soit qu'on le conserve dans un vase ouvert, soit dans un vase clos. La cause de ce phénomène semble tenir à la production du chlorure d'azote résultant de l'union du chlore et de l'azote, qui sont mis en liberté par la décomposition du sel (Wonfor).

Le chlorate d'ammoniaque se prépare, de même que le perchlorate, par l'union directe de l'ammoniaque avec l'acide chlorique, ou par double décomposition avec le chlorate de potasse et l'hydrofluosilicate d'ammoniaque. On doit évaporer sa dissolution à une douce chaleur.

Il a été employé, en raison de ses propriétés oxydantes, pour la génération du noir d'aniline sur tissus de coton (Rosenstiehl).

§ 49. — HYPOCHLORITE D'AMMONIAQUE

Ce sel n'a pas été obtenu à l'état solide ; ces dissolutions sont fort instables.

Quand on verse dans une solution de chlorure de chaux du carbonate d'ammoniaque, auquel on a ajouté assez d'ammoniaque caustique pour que la décomposition se fasse sans effervescence, on obtient, d'une part du carbonate de chaux, et d'autre part une liqueur douée de propriétés décolorantes, et de laquelle les acides dégagent du chlore, comme avec le chlorure de chaux. Cette solution se conserve si elle est étendue ; mais, si elle est concentrée, elle dégage lentement des bulles d'azote à la température ordinaire. Si l'on chauffe, l'effervescence devient très vive, et quand celle-ci a cessé, la liqueur ne conserve plus aucune des propriétés analogues à celles des hypochlorites. La liqueur qui reste est acide ; elle contient du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique (Soubeiran) (1).

§ 50. — BROMATE D'AMMONIAQUE (BrO^5,AzH^3HO)

Ce sel cristallise en petits cristaux incolores, d'une saveur piquante. Sous l'influence de la plus faible élévation de température ou même spontanément, il détone violemment en produisant de l'azote, du brome, de l'eau et de l'oxygène. On ne peut donc le conserver.

On l'obtient en saturant l'acide bromique par l'ammoniaque, ou par double décomposition, en précipitant le bromate de baryte par le sulfate d'ammoniaque (2).

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLVIII, p. 141.
(2) *Pogg. Ann.*, t. XLIV, p. 555.

§ 51. — PERIODATE D'AMMONIAQUE ($IO^7,AzH^3HO+4HO$)

Ce sel s'obtient en saturant l'acide periodique par l'ammoniaque. Une dissolution d'acide periodique versée dans de l'ammoniaque liquide donne naissance à un précipité soluble dans une grande quantité d'eau, et qui est le periodate d'ammoniaque. La liqueur abandonne, par une évaporation ménagée, le sel restant en solution, sous la forme de prismes rhomboïdaux. La réaction de ce sel est acide au tournesol. Chauffé, il se décompose avec explosion (1).

§ 52. — PERIODATE D'AMMONIAQUE ET DE LITHINE ($LiO,IO^7+AzH^3HO,IO^7+14HO$)

Ce sel se précipite quand on ajoute de l'ammoniaque à un mélange d'azotate de lithine et de periodate de soude (IO^7NaO); il paraît cristalliser dans le système clinorhombique. Les cristaux, à la température de 100 degrés, perdent de l'eau, en même temps qu'un peu d'ammoniaque (Irhe) (2).

§ 53. — IODATE D'AMMONIAQUE (IO^5,AzH^3HO)

Ce sel cristallise en cubes incolores, brillants, anhydres, solubles dans 38,5 parties d'eau à 15 degrés et 6,9 d'eau bouillante. Projeté sur les charbons ardents ou un corps chaud, il détone avec sifflement, en donnant une faible lumière violette et en dégageant des vapeurs d'iode, de l'eau, de l'azote et de l'oxygène.

On le prépare en saturant l'acide iodique avec l'ammoniaque (3).

§ 54. — AZOTATE D'AMMONIAQUE (AzO^5,AzH^3HO)

Ce sel, désigné autrefois sous le nom de *nitrum flammans*, cristallise comme l'azotate de potasse, en prismes orthorhombiques à base hexagonale, pyramidés. On les obtient ainsi par la cristallisation d'une solution peu concentrée de ce sel; mais si la solution est concentrée, et que la cristallisation se produise rapidement, on l'obtient sous la forme de longues aiguilles flexibles, qui s'accolent les unes aux autres et forment ainsi des cannelures. Ces cristaux sont toujours anhydres. Leur saveur est piquante. Ils sont solubles dans la moitié de leur poids d'eau (0,502) à 18 degrés; à chaud, l'azotate d'ammoniaque se dissout dans l'eau en toute proportion, sensiblement. Il produit, en se dissolvant

(1) *Ann. de chim.*, t. XCI, p. 80.
(2) Gmelin, p. 251.
(3) *Pogg. Ann.*, t. LII, p. 85.

dans l'eau, un grand abaissemement de température : c'est ainsi que 1 partie d'eau et 1 partie de sel abaissent la température de $+10$ degrés à -15 degrés; la dissolution concentrée absorbe encore beaucoup de chaleur par la dilution.

Il fond vers 152 degrés, et se décompose ensuite en eau et en protoxyde d'azote, d'après l'équation

$$AzO^5,AzH^3,HO = 2\,AzO + 2\,H^2O^2.$$

C'est seulement vers 210 degrés que la décomposition commence à se produire d'une manière notable. Cette décomposition devient de plus en plus active à mesure que la température du sel fondu est élevée par une source de chaleur, sans que la température s'arrête, cependant, à aucun point fixe, entre 200 et 300 degrés. Cette décomposition dégage environ 46 calories. Si l'on continue à pousser le feu, la réaction devient explosive.

La quantité de gaz recueilli est toujours fort inférieure à la théorie, à cause de la volatilité de l'azotate d'ammoniaque. L'écart est surtout très considérable si l'on opère à la température la plus basse. On peut d'ailleurs sublimer l'azotate d'ammoniaque sans le détruire notablement, en plaçant ce sel fondu à l'avance dans une capsule que l'on ferme à l'aide d'une feuille de papier buvard, surmontée d'un cylindre de carton, et que l'on chauffe au bain de sable vers 190 à 200 degrés. Une proportion très considérable du sel se sublime en beaux cristaux brillants qui s'attachent aux parois de la capsule et à la face inférieure du papier. Une petite portion même traverse le papier, lequel, bien qu'à une température de 120 à 130 degrés, n'est pas altéré notablement; ce qui montre que l'azotate d'ammoniaque peut être *volatilisé en nature*, sans se décomposer en ammoniaque et acide gazeux, qui se recombineraient plus loin, car le papier ne pourrait pas résister à l'action de l'acide azotique à cette température (Berthelot) (1).

Si l'action de la chaleur est brusque et peu ménagée, il se dégage, en même temps que du protoxyde d'azote et de la vapeur d'eau, de petites quantités de vapeurs nitreuses de bioxyde d'azote et d'ammoniaque.

En présence de la mousse de platine, l'azotate d'ammoniaque se décompose dès 160 degrés en azote, en eau et en acide azotique (Millon, Reiset) :

$$5\,(AzO^5AzH^3HO) = 2AzO^5HO + 18\,HO + 8\,Az.$$

Traité par un excès d'acide sulfurique concentré, ce sel se décompose à 150 degrés en eau, qui se fixe sur l'acide sulfurique et en protoxyde d'azote qui se dégage (Pelouze).

Projeté dans un creuset chauffé au rouge, il s'enflamme subitement en produisant un léger sifflement, et une flamme jaune, d'où son nom de *nitrum flammans*. L'inflammation est due probablement à la combustion d'une partie de l'ammoniaque contenue dans le nitrate d'ammoniaque.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 932.

Fondu, il fait brûler avec beaucoup de vivacité les métaux, le charbon et les matières organiques.

Modes de formation. — L'azotate d'ammoniaque prend naissance par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide azotique, par exemple par l'action des métaux sur cet acide. C'est ainsi qu'une lame de zinc placée dans de l'acide azotique d'une certaine concentration peut s'y dissoudre sans dégager d'hydrogène; il se forme ainsi du nitrate de zinc et du nitrate d'ammoniaque, d'après l'équation

$$10\,AzO^5HO + 8Zn = 8\,AzO^5ZnO + AzO^5AzH^3HO + 6\,HO.$$

On obtient de même de l'azotate d'ammoniaque en faisant passer de l'acide sulfhydrique dans de l'acide azotique étendu d'eau.

L'air atmosphérique en renferme de petites quantités formées probablement sous l'action de l'électricité atmosphérique.

Préparation. — On prépare l'azotate d'ammoniaque en saturant l'acide azotique par l'ammoniaque et en évaporant jusqu'à une concentration suffisante pour que le sel se dépose par refroidissement. Dans l'industrie, on dirige dans de l'acide azotique étendu les vapeurs ammoniacales obtenues pendant la distillation avec de la chaux des eaux ammoniacales brutes.

Usages. — Il est employé pour la préparation du protoxyde d'azote. On s'en sert aussi quelquefois pour faire des mélanges réfrigérants.

§ 55. — AZOTATES D'AMMONIAQUE AMMONIACAUX

M. Divers (1) a constaté que l'on obtient, par l'action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaque sec, un liquide dont la composition varie avec la pression et la température. Mais il n'a pas distingué s'il se forme aussi une combinaison définie ou une simple condensation ou dissolution.

M. Raoult (2) a remarqué aussi, quelques mois après, que lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sec, sur du nitrate d'ammoniaque cristallisé, le sel fond en absorbant le gaz, et que le liquide fondu, dont la composition varie avec la température, exposé à l'air libre, perd d'abord une partie de son ammoniaque et laisse déposer des cristaux auxquels il attribua la formule $AzO^5HO,2\,AzH^3$.

Ces cristaux perdent à leur tour leur ammoniaque par une exposition prolongée à l'air, en se transformant en nitrate d'ammoniaque.

M. Raoult a utilisé le liquide produit par l'absorption du gaz ammoniac par l'azotate d'ammoniaque pour préparer l'ammoniaque liquéfiée dans le tube de Faraday.

(1) *Phil. Trans.*, t. CLXIII, p. 159.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1261, et t. XCIV, p. 1117

M. Troost (1) a étudié les composés qui se forment par l'action de l'ammoniaque sur le nitrate d'ammoniaque, en mesurant la tension du gaz ammoniac, comme il l'avait fait précédemment pour les combinaisons des hydracides avec l'ammoniaque. En appliquant cette méthode, il a établi l'existence d'une première combinaison contenant 5 équivalents de gaz ammoniac pour 2 équivalents d'acide azotique. Cet azotate est un solide fusible à — 22 degrés. Pendant sa fusion, on distingue des lamelles rhomboïdales dont l'enchevêtrement constituait la masse solide. Le sel liquéfié reste en surfusion jusque vers — 30 degrés et se solidifie ensuite en une masse translucide feuilletée.

Sa tension de dissociation croît rapidement :

Températures.	Tensions de dissociation.
—	—
degrés.	
— 30	90 millimètres.
— 26	115 —
— 18	170 —
— 10	250 —
0	365 —
+ 10,1	525 —
+ 14	600 —
+ 18,4	765 —
+ 20,8	765 —
+ 25	930 —

Sa composition peut être représentée par la formule

$$2(AzO^5HO,AzH^3) + 3\,AzH^3.$$

Outre ce premier composé, l'étude des tensions du gaz ammoniac indique l'existence d'un autre azotate dont la formule serait

$$AzO^5HO,AzH^3 + 3\,AzH^3.$$

Mais la difficulté de maintenir constantes de très basses températures ne permet pas de donner pour les tensions des nombres définitifs.

Ce dernier composé ne se solidifie pas à — 55 degrés.

M. Raoult a vérifié par une autre méthode l'existence du premier composé obtenu par M. Troost, et dont la formule est $2\,AzO^5HOAzO^5 + 3\,AzH^3$, en cherchant à quelle température le poids d'une certaine quantité du liquide produit par l'action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaque reste sensiblement constant pendant le temps nécessaire pour élever sa température d'un petit nombre de degrés et déterminant à ce moment la composition du produit.

Le nitrate d'ammoniaque n'est pas sensiblement soluble dans ce composé défini.

(1) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 789.

§ 56. — AZOTITE D'AMMONIAQUE (AzO^3,AzH^3HO)

L'azotite d'ammoniaque est un sel très instable ; il se décompose avec la plus grande facilité en azote et en eau, d'après l'équation

$$AzO^3,AzH^3HO = 2Az + 4HO.$$

Ce sel, à cause de son instabilité n'a guère été étudié à l'état solide avant 1874, époque à laquelle M. Berthelot a étudié ses propriétés (1).

Ce sel s'obtient par double décomposition entre des solutions concentrées d'azotite de baryte parfaitement pur et de sulfate d'ammoniaque, en proportions strictement équivalentes. On opère à froid, et l'on évapore la liqueur filtrée dans le vide sur la chaux vive aussi rapidement que possible. Quoi que l'on fasse, l'opération dure plusieurs semaines, et le rendement ne dépasse guère 30 à 40 pour 100 de la quantité théorique, à cause de l'altération spontanée du sel. Il faut évaporer complètement à sec et conserver le sel solide dans une capsule exposée dans le vide au-dessus de la chaux vive, pour éviter l'action de l'eau, qui se produit dans la décomposition de ce sel et qui, comme nous le verrons, accélère cette décomposition.

On obtient ainsi un sel blanc, cristallin, mais élastique et tenace, qui se laisse rouler entre les doigts et qui adhère singulièrement aux parois des vases, à la façon du monochlorhydrate de térébenthine (pseudo-camphre artificiel). Il est parfaitement neutre aux réactifs, et sa composition répond exactement à la formule AzO^3,AzH^3HO.

Le sel sec se décompose très lentement à la température ordinaire de l'hiver. En été, la décomposition marche plus vite. Chauffé vers 60 à 70 degrés, au bain-marie, il demeure quelques instants sans changement apparent, puis il *détone* avec violence. Il détone également sous le choc du marteau. Ce sel doit donc être manié avec prudence. Sa décomposition dégage presque autant de chaleur que la nitro-glycérine, ce qui explique les faits précédents. Chauffé peu à peu sur une lame de platine, il disparaît en un moment. Mais s'il est projeté en petite quantité sur la lame échauffée, il déflagre tout d'un coup avec une flamme livide.

Sa décomposition lente fournit de l'azote et de l'eau, sans changement dans la neutralité. Aussi ne doit-il pas être conservé dans des vases scellés à la lampe, lesquels ne tarderaient pas à faire explosion. Il ne doit pas être conservé davantage dans des flacons, même incomplètement clos par un bouchon de verre. En effet, l'eau qui résulte de la décomposition ne s'évapore pas d'abord et elle finit par dissoudre l'excès du sel solide, ce qui a le double inconvénient d'altérer le sel sec et d'en accélérer la décomposition. C'est pour éliminer l'eau à mesure, qu'il convient de garder le sel dans le vide sur la chaux vive.

M. Berthelot, en effet, en comparant la décomposition des solutions d'azotite

(1) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 55.

d'ammoniaque et du sel solide placés dans des éprouvettes sur la cuve à mercure, a constaté ce phénomène singulier, que les solutions aqueuses et concentrées d'azotite d'ammoniaque se décomposent beaucoup plus vite à froid que le sel sec. Aussi ces solutions agitées moussent-elles comme du vin de Champagne. Chauffées, elles dégagent aussitôt des torrents d'azote pur, sans perdre leur neutralité.

Au bout de deux mois, le sel dissous a disparu dans la liqueur, à l'exception de quelques centièmes qui paraissent subsister presque indéfiniment, soit que la décomposition s'arrête à un certain degré de solution, soit plutôt qu'elle devienne alors d'une lenteur extrême et toujours croissante.

Dans des flacons, le sel sec se liquéfie à la longue en se décomposant, et il ne reste à la fin qu'une solution très faible d'azotite.

Quelques cristaux du sel, abandonnés à l'air libre dans une capsule de verre, tombent d'abord en déliquescence, puis ils dégagent des bulles d'azote; au bout de quelques semaines, tout a disparu, sauf quelques traces d'aiguilles d'azotate d'ammoniaque préexistant dans l'ammoniaque ou formé pendant sa destruction spontanée.

L'azotite d'ammoniaque solide peut être montré aisément et même probablement préparé en quantité par la réaction simultanée du bioxyde d'azote, de l'ammoniaque et de l'oxygène. On fait arriver les trois gaz secs dans une éprouvette refroidie, par de très larges tubes qui ne pénètrent pas jusqu'au fond; on peut même mélanger à l'avance le bioxyde d'azote et l'ammoniaque. Ces trois gaz réagissent aussitôt; mais, comme ils ne renferment pas l'eau nécessaire à la constitution de l'azotite d'ammoniaque, l'azote prend naissance simultanément :

$$AzO^2 + O + HzH^3 = Az^2 + 3HO.$$
$$3(AzO^2 + O + AzH^3 + HO) = 3(AzO^4H, AzH^3).$$

Les deux réactions se développent en effet simultanément; mais le volume de l'azote recueilli est beaucoup plus grand (plus du double) que celui qui devrait se produire, si toute l'eau disponible se changeait en azotite d'ammoniaque, à cause de la décomposition simultanée d'une portion de l'azotite.

L'azotite d'ammoniaque solide se condense en abondance dans les parties supérieures de l'éprouvette où l'on fait réagir les gaz. Il offre l'aspect d'un sel cristallisé, en petites masses d'apparence cubique, mieux définies que lorsqu'on l'obtient par évaporation spontanée.

Usages. — La solution aqueuse d'azotite d'ammoniaque est employée à la préparation de l'azote. Pour obtenir ce sel en dissolution, il suffit de mélanger de l'azotite de potasse et du chlorhydrate d'ammoniaque. La solution de ce mélange dégage de l'azote en abondance par l'action de la chaleur.

§ 57. — PHOSPHATES D'AMMONIAQUE

L'acide phosphorique $PO^5.3HO$, acide tribasique, forme avec l'ammoniaque les trois sels suivants, formés par la combinaison de 1 équivalent d'acide phosphorique avec 1, 2 et 3 équivalents d'ammoniaque

Le phosphate triammoniacal......	$PO^5 3(AzH^3HO)$.
Le phosphate biammoniacal.......	$PO^5HO,2(AzH^3HO)$.
Le phosphate mono-ammoniacal...	$PO^5,2HO,AzH^3HO$.

1° *Phosphate triammoniacal*, $PO^5,3(AzH^3HO)$. — Ce sel s'obtient en ajoutant de l'ammoniaque en excès à une solution concentrée de phosphate biammoniacal. La liqueur se prend en une masse cristalline qui constitue le phosphate saturé.

Ce sel est peu soluble dans l'eau ; à l'air, il perd un excès de base et se transforme en phosphate biammoniacal.

Ce sel a été employé depuis quelque temps à l'épuration des sirops dans les fabriques de sucre.

Pour le préparer industriellement, on dissout les phosphates minéraux riches, réduits en poudre, dans de l'acide sulfurique très dilué (5° B). La liqueur acide, éclaircie par le repos et dépouillée de l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte, est concentrée à 20° B, puis neutralisée par l'ammoniaque caustique. Enfin, la dissolution de phosphate, séparée des dépôts de sulfate de chaux, de fer, etc., insolubles, est mélangée avec une nouvelle quantité d'ammoniaque pour produire du phosphate d'ammoniaque tribasique peu soluble, qu'on sépare par expression et qu'on embarille immédiatement. Les dépôts insolubles sont employés comme engrais (Lamy) (1).

2° *Phosphate biammoniacal*, $PO^5HO,2(AzH^3,HO)$. — Ce sel, qu'on désigne aussi sous le nom de *phosphate neutre*, est le phosphate ordinaire. Il cristallise en prismes à quatre pans clinorhombiques, d'une saveur fraîche et piquante ; leur solution bleuit la teinture de tournesol. Il est soluble dans 4 parties d'eau à la température ordinaire ; il est plus soluble à chaud, insoluble dans l'alcool. Par la concentration, sa solution aqueuse perd de l'ammoniaque et devient acide. Les cristaux subissent à l'air la même transformation, et s'effleurissent en perdant de l'ammoniaque. Soumis à l'action de la chaleur, ils fondent en perdant leur ammoniaque et de l'eau, et l'on obtient un résidu d'acide pyrophosphorique PO^5,HO, d'après l'équation

$$PO^5,HO,2AzH^3HO = PO^5,HO + 2AzH^3 + 2HO.$$

Préparation. — On obtient le phosphate d'ammoniaque biammoniacal en

(1) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 331.

saturant par l'ammoniaque une dissolution un peu concentrée d'acide phosphorique. Quand la liqueur, qui s'est échauffée pendant le mélange, contient un léger excès d'ammoniaque et commence à ramener au bleu le papier rouge de tournesol, on la laisse refroidir; le sel cristallise par refroidissement. On peut aussi évaporer l'eau mère du sel, en ayant soin d'ajouter de l'ammoniaque après l'évaporation.

Dans l'industrie, on le prépare en ajoutant un excès d'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque à la solution de phosphate acide de chaux, que l'on obtient en traitant la cendre d'os par l'acide sulfurique étendu. Il se précipite ainsi du phosphate tribasique de chaux, et il se forme du phosphate d'ammoniaque, d'après l'équation

$$3\,PO^5CaO,2HO + 4\,AzH^3 = PO^5 3\,CaO + 2\,PO^5HO,2AzH^3HO.$$

On évapore la liqueur filtrée jusqu'à une concentration convenable; pendant l'évaporation, elle devient légèrement acide par suite du départ d'une portion de l'ammoniaque; on la ramène par addition d'ammoniaque à un léger état d'alcalinité; le phosphate d'ammoniaque cristallise par refroidissement.

3° *Phosphate mono-ammoniacal.* $PO^5 2\,HO,AzH^4O$. — Ce sel cristallise en gros prismes quadratiques terminés par les faces de l'octaèdre, ou plus rarement en octaèdres à base carrée (Mitscherlich) (1), inaltérables à l'air, solubles dans 5 parties d'eau froide, plus solubles à chaud. La chaleur le transforme en acide métaphosphorique.

On le prépare en ajoutant de l'acide phosphorique à de l'ammoniaque jusqu'à réaction acide et jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus le chlorure de baryum. C'est lui qui se forme pendant l'évaporation du sel précédent.

Usages. — On se sert des phosphates d'ammoniaque dans les laboratoires pour préparer l'acide métaphosphorique. Pour obtenir ce dernier, on maintient pendant quelque temps au rouge l'un des deux phosphates précédents; on ajoute ensuite sur le résidu de l'acide azotique, et on le calcine de nouveau, afin d'enlever les dernières portions d'ammoniaque qu'il retient toujours.

Gay-Lussac a proposé d'employer un mélange de parties égales de phosphate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque pour rendre les tissus moins combustibles. On trempe ces tissus dans la solution du mélange et on les fait sécher; pour qu'ils soient rendus complètement incombustibles, il faut qu'ils contiennent à l'état sec un cinquième de leur poids de sels. La présence des sels n'empêche pas que l'étoffe ne soit détruite et charbonnée par la chaleur; mais elle ne peut brûler et s'éteint dès qu'on la sort du feu. Cela tient, d'une part, à ce que le chlorhydrate d'ammoniaque, par sa volatilisation, tend à abaisser la température, et d'autre part à ce que l'acide pyrophosphorique fondu résultant de l'action de la chaleur sur le phosphate d'ammoniaque pénètre la masse charbonneuse, et s'oppose ainsi à ce que l'air soit mis en contact avec le charbon. On

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XIX, p. 373.

obtient ce résultat avec un mélange d'un sel volatil et d'un sel fusible tel que le précédent, ou un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de borax.

§ 58. — PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE ($NaO,AzH^4OHO,PO^5 + 8HO$)

Ce sel est plus connu sous le nom de *sel de phosphore*. On l'a désigné aussi sous le nom de *sel fusible de l'urine*, *sel microcosmique*. Il existe en quantité assez considérable dans l'urine, d'où l'on peut l'extraire par l'évaporation, après la décomposition de l'urée.

Ce sel s'effleurit à l'air en perdant son eau de cristallisation en même temps qu'une partie de son ammoniaque. Il cristallise en gros prismes clinorhombiques, d'une saveur fraîche et salée. Il est très soluble dans l'eau.

Sous l'influence de la chaleur, il fond facilement dans son eau de cristallisation, perd de l'eau et de l'ammoniaque en se transformant d'abord en phosphate de soude, puis au rouge en métaphosphate.

On l'emploie de même que le borax dans les essais au chalumeau. Chauffé au chalumeau sur des charbons, il fond avec effervescence, en laissant une perle qui garde sa limpidité après refroidissement.

On le prépare en faisant dissoudre dans 2 parties d'eau chaude 6 à 7 parties de phosphate de soude ordinaire, et ajoutant à cette solution 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé; la dissolution, filtrée, cristallise par refroidissement. On ne doit pas l'évaporer, parce que l'ammoniaque se volatiliserait Il se forme d'après l'équation

$$PO^5HO2NaO + AzH^3HCl = PO^5HONaO,AzH^3HO + NaCl.$$

On peut aussi le préparer en unissant directement le phosphate de soude et le phosphate d'ammoniaque. On dissout 5 parties de phosphate de soude ordinaire et 2 parties de phosphate d'ammoniaque dans une quantité d'eau chaude telle que le sel double cristallise par refroidissement.

§ 59. — PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE LITHINE

D'après Berzelius, ce sel se précipite en grains cristallins, quand on évapore la solution d'un mélange de sel de lithine et de phosphate d'ammoniaque. Le sel double ne se forme pas quand la liqueur contient un excès de phosphate, ou qu'elle est étendue, et il est nécessaire de l'évaporer lentement pour éviter la volatilisation de l'ammoniaque. Il ressemble par son aspect au phosphate ammoniaco-magnésien, entre facilement en fusion et perd son ammoniaque.

M. Troost a aussi indiqué la formation d'un sel analogue (1).

Mayer et Rammelsberg n'ont pu l'obtenir en suivant le procédé de Berzelius.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. LI, p. 139.

De nouvelles recherches paraissent nécessaires pour établir d'une manière définitive l'existence de ce sel.

§ 60. — PYROPHOSPHATE D'AMMONIAQUE [$PO^5,2(AzH^3,HO)$]

On le forme par l'union directe de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque; lorsque l'on concentre sa solution, il se change en phosphate ordinaire, $PO^5HO,2(AzH^3HO)$, en se combinant avec 1 équivalent d'eau.

§ 61. — MÉTAPHOSPHATE D'AMMONIAQUE (PO^5,AzH^3HO)

On l'obtient de même en saturant par l'ammoniaque l'acide métaphosphorique. Il se convertit de même par l'action de l'eau en phosphate mono-ammoniacal $PO^5,2HO,AzH^3HO$ (Graham).

§ 62. — PHOSPHITE D'AMMONIAQUE ($PHO^4,2AzH^3O$)

Le sel cristallise en prismes quadrilatères terminés par un sommet tétraèdre; il est déliquescent, soluble dans 2 parties d'eau, et dans une moindre quantité d'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il dégage son ammoniaque en laissant comme résidu de l'acide phosphoreux qui se décompose ensuite, quand on élève la température, en hydrogène phosphoré et acide phosphorique.

On le prépare en saturant l'acide phosphoreux par l'ammoniaque et en évaporant jusqu'à consistance sirupeuse.

§ 63. — HYPOPHOSPHITE D'AMMONIAQUE (PH^2O^4,AzH^4O)

On l'obtient en évaporant sa solution que l'on prépare directement en saturant l'acide hypophosphoreux par l'ammoniaque, sous la forme de cristaux blancs, opaques, confus. Il est déliquescent et soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il perd facilement son ammoniaque en laissant un résidu d'acide hypophosphoreux qui, sous l'action d'une température plus élevée, se décompose à son tour en hydrogène phosphoré et en ammoniaque.

§ 64. — ARSÉNIATES D'AMMONIAQUE.

L'acide arsénique $AsO^5,3HO$, tribasique comme l'acide phosphorique, forme avec l'ammoniaque les trois sels suivants, formés par la combinaison de 1 équivalent d'acide arsénique avec 1, 2 et 3 équivalents d'ammoniaque et correspondant aux trois phosphates :

L'arséniate triammoniacal.....	$AsO^5 3(AzH^3HO)$.
L'arséniate biammoniacal.....	$AsO^5HO,2(AzH^3,HO)$.
L'arséniate mono-ammoniacal..	$AsO^5 2HO,AzH^3HO$.

1° *Arséniate triammoniacal*, $AsO^5,3(AzH^3HO)$. — C'est un sel peu soluble qui se précipite lorsqu'on ajoute à une solution assez concentrée d'acide arsénique une quantité suffisante d'ammoniaque. Une élévation de température très faible suffit pour lui faire perdre une partie de son ammoniaque et le transformer dans le suivant.

2° *Arséniate biammoniacal*, $AsO^5HO,2(AzH^3HO)$. — Ce sel s'obtient en versant de l'ammoniaque dans une solution assez concentrée d'acide arsénique, jusqu'à ce qu'on voit paraître un précipité. La liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer, au bout de quelques jours, de beaux cristaux volumineux qui sont des prismes quadratiques. La réaction du sel sur le tournesol est alcaline.

Les cristaux exposés à l'air s'effleurissent en perdant la moitié de leur ammoniaque sans perdre d'eau, et en se transformant dans le suivant. Soumis à l'action de la chaleur, ils sont décomposés, et donnent de l'ammoniaque, de l'eau, de l'azote et de l'arsenic réduit.

3° *Arséniate mono-ammoniacal*, $AsO^5 2HO,AzH^3HO$. — Ce dernier s'obtient en ajoutant une quantité équivalente d'acide arsénique à une dissolution du précédent, ou en saturant incomplètement l'acide arsénique par l'ammoniaque. Par l'évaporation spontanée il cristallise en gros octaèdres à base carrée, plus ou moins modifiés, inaltérables à l'air ; il a une réaction acide au tournesol. La chaleur le décompose comme le précédent, mais sans en dégager de l'ammoniaque et en donnant de l'acide arsénieux (1).

§ 65. — ARSÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE SOUDE

On le prépare comme le phosphate d'ammoniaque et de soude, auquel il ressemble par son aspect. Par l'évaporation il est décomposé et transformé en arséniate acide de soude.

§ 66. — ARSÉNITE D'AMMONIAQUE

Si l'on dissout l'acide arsénieux dans l'ammoniaque, et si l'on évapore cette solution, l'ammoniaque se volatilise et l'acide arsénieux cristallise en octaèdres, sans retenir aucune trace d'ammoniaque.

Cependant un arsénite d'ammoniaque peut être obtenu, à l'état solide, en versant une solution concentrée d'ammoniaque sur de l'acide arsénieux. Ainsi

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XIX, p. 373.

formé, il se présente sous la forme de masses dures, composées de tables hexagonales microscopiques, appartenant au type orthorhombique. Ce sel n'est stable qu'en présence de l'ammoniaque. Sa formule n'est pas connue avec certitude.

§ 67. — CARBONATES D'AMMONIAQUE

L'acide carbonique forme, avec l'ammoniaque, trois combinaisons salines, analogues à celles qu'il forme avec la potasse :

Le carbonate neutre d'ammoniaque..	$C^2O^4,2(AzH^3HO)$.
Le bicarbonate..................	C^2O^4,HO,AzH^3HO.
Le sesquicarbonate..............	$3C^2O^4,2HO,4AzH^3HO$.

Ce dernier peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre et de bicarbonate :

$$C^2O^4,2(AzH^3HO) + 2(C^2O^4,HO,AzH^3HO).$$

1° CARBONATE NEUTRE ($C^2O^4,2(AzH^3HO) + 2HO$)

Ce sel se dédouble avec la plus grande facilité en ammoniaque et en sesqui- ou bicarbonate. Son instabilité est telle, que pendant longtemps il a été inconnu à l'état solide. Les cristaux prismatiques qui se déposent d'une solution aqueuse ou alcoolique de sesquicarbonate saturée d'ammoniaque ne sont que du sesquicarbonate. Cependant, une solution alcoolique de sesquicarbonate, soumise à l'ébullition déposerait du carbonate neutre (Humfeld).

M. Divers est parvenu à l'obtenir cristallisé par plusieurs procédés (1).

On peut en premier lieu l'obtenir sous la forme d'une masse confuse, pulvérulente et probablement cristallisée, en arrosant le carbonate d'ammoniaque du commerce avec une solution d'ammoniaque en quantité insuffisante pour tout dissoudre.

M. Divers l'a obtenu cristallisé en faisant digérer pendant quelques jours le carbonate d'ammoniaque du commerce avec une solution d'ammoniaque en vase clos ; une partie s'en dissout, et il reste une masse pulvérulente semi-cristalline, qui est du carbonate d'ammoniaque neutre. On sature ensuite le mélange de gaz ammoniac en refroidissant, le carbonate neutre se dissout; puis on ajoute une nouvelle quantité de carbonate du commerce en chauffant doucement pour le dissoudre. Le carbonate neutre se dépose par refroidissement en cristaux transparents, groupés en épis, et qui se réunissent par la compression en une masse molle et soyeuse.

On peut aussi le préparer en dissolvant le carbonate d'ammoniaque du com-

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XI, p. 109, et t. XV, p. 52.

merce dans de l'ammoniaque étendue et tiède, et versant peu à peu de l'alcool dans le mélange. L'alcool produit un précipité de carbonate acide qui se redissout par l'agitation. On en ajoute, en s'arrêtant au moment où le précipité formé commence à ne plus se redissoudre. Le carbonate neutre se dépose ainsi en prismes aplatis volumineux.

On l'obtient encore en dissolvant le carbonate d'ammoniaque dans de l'eau à 30 ou 35 degrés, ou dans l'ammoniaque concentrée froide. Par le refroidissement dans le premier cas, ou par l'évaporation de l'ammoniaque dans le second, le carbonate neutre se dépose en cristaux prismatiques volumineux.

Enfin on peut l'obtenir en dissolvant dans de l'eau tiède du carbonate d'ammoniaque du commerce en vase clos; par refroidissement il se sépare des cristaux de bicarbonate, puis de sesquicarbonate; on dissout dans les eaux mères une nouvelle portion de carbonate à chaud, et on laisse refroidir de nouveau, en répétant cette opération plusieurs fois. Finalement, les eaux mères, exposées dans un endroit frais, laissent déposer le carbonate neutre en cristaux prismatiques volumineux.

Le carbonate neutre d'ammoniaque exposé à l'air perd de l'ammoniaque en se transformant en sesquicarbonate. Soumis à la distillation, il se décompose à 58 degrés en eau, acide carbonique et ammoniaque, qui se recombinent dans le récipient, si l'on opère dans un vase distillatoire terminé par un tube plongeant dans le mercure. Chauffé en tube scellé, il fond et se sublime. Le sublimé est humide et contient probablement de l'eau et des composés amidés; la partie fondue se concrète en prismes par le refroidissement.

Il est soluble à 15 degrés dans 1 partie d'eau; la solution est visqueuse; soumise au refroidissement, elle ne laisse déposer qu'un mélange de carbonates. Chauffée, elle commence à mousser à 70 degrés et bout entre 75 et 80 degrés, en donnant naissance à une vapeur qui se condense en une masse compacte. Le sel restant en solution après l'ébullition n'a pas changé de composition; il est insoluble dans l'alcool, qui le dédouble cependant en carbonate acide et ammoniaque.

Nous avons vu (page 50) comment la décomposition par l'eau du carbonate d'ammoniaque est indiquée par les données thermochimiques.

A basse température, il est peu soluble dans l'ammoniaque concentrée ; mais si on le fait digérer à 20 ou 25 degrés avec de l'ammoniaque saturée, il se dissout abondamment, mais en se convertissant en carbonate qui se sépare par refroidissement en une masse cristalline.

2° BICARBONATE D'AMMONIAQUE (C^2O^4,HO,AzH^3HO)

Ce sel, qui a la même composition que le bicarbonate de potasse C^2O^4HO,KO, n'est pas cependant isomorphe avec lui; il cristallise en effet dans le système orthorhombique, tandis que les cristaux du dernier sont clinorhombiques. C'est une exception à l'isomorphisme des sels ammoniacaux et des sels de potasse. Sa densité est égale à 1,544.

100 parties d'eau dissolvent (1) :

degrés.		
A 0	11,9	parties
1	12,25	—
2	12,6	—
3	12,95	—
4	13,35	—
5	13,7	—
10	15,85	—
15	18,3	—
20	21,0	—
25	23,9	—
30	27,0	—

Nous avons vu (page 49) que les résultats thermochimiques montrent que le bicarbonate d'ammoniaque a, à froid, en présence de l'eau, une stabilité comparable à celle des bicarbonates de potasse et de soude, et à celle des sels formés par l'ammoniaque avec les acides forts, tels que les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique.

Sa solution aqueuse, soumise à l'action de la chaleur, dégage de l'acide carbonique, par suite de la transformation du sel en sesquicarbonate. Le dégagement gazeux commence avec production de mousse dès la température de 36 degrés, et la solution, d'abord neutre au tournesol, prend une réaction alcaline.

D'après M. Dibbits, la tension des dissolutions saturées de bicarbonate d'ammoniaque est égale, à 15 degrés, à 720 millimètres ; à la même température, celle du bicarbonate de potasse est égale à 461 millimètres ; et celle du bicarbonate de soude à 120 millimètres.

Il est insoluble dans l'alcool, mais, conservé en vase ouvert sous une couche de ce dernier, il s'y dissout peu à peu en perdant de l'acide carbonique.

Exposé à l'air, le sel solide se volatilise peu à peu, en répandant des vapeurs ammoniacales; chauffé à 60 degrés, il se dissocie en eau, acide carbonique et ammoniaque. Si on le distille doucement, les éléments dissociés se recombinent dans le récipient en reformant du bicarbonate d'ammoniaque, mais si on le distille en le chauffant brusquement, le produit distillé contient du carbonate acide et du carbamate d'ammoniaque.

On prépare le bicarbonate d'ammoniaque en saturant d'acide carbonique une dissolution concentrée d'ammoniaque ou de sesquicarbonate. On l'obtient encore en lavant le sesquicarbonate d'ammoniaque pulvérisé avec de l'alcool, qui dissout le carbonate neutre, et laisse le bicarbonate d'ammoniaque comme résidu. On peut aussi remplacer l'alcool par l'eau froide, employée en petite quantité.

Il se forme aussi quand on abandonne pendant quelque temps, dans des vases mal fermés, le sesquicarbonate d'ammoniaque.

On peut le faire cristalliser en le chauffant, dans un flacon bouché, avec

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, n. s., t. X, p. 417.

moins d'eau qu'il n'en exige pour se dissoudre à froid. Le sel cristallise par refroidissement.

La présence du bicarbonate d'ammoniaque a été constatée dans les épurateurs à gaz sous la forme de prismes rhombiques courts, très brillants, transparents, efflorescents à l'air (1).

3° SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE ($3C^2O^4,2HO,4AzH^3HO$)

Le carbonate d'ammoniaque du commerce (sel volatil, carbonate d'ammoniaque des pharmacies) est un mélange de sesquicarbonate et de carbamate d'ammoniaque (2).

On le prépare en chauffant un mélange de 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque avec 1 partie de carbonate de chaux, dans une marmite de fer, surmontée d'un chapiteau de plomb qui communique avec un récipient cylindrique de plomb. C'est dans ce récipient, continuellement refroidi par un courant d'eau froide que le sel ammoniacal vient se condenser. On chauffe modérément : bientôt une double décomposition se produit ; il se dégage de l'eau, du gaz ammoniac et du sesquicarbonate mélangé de carbonate, qui se condense en croûtes blanches, cristallines, dans le récipient. Lorsqu'on s'est servi de sel ammoniac impur, on obtient un produit coloré qu'il faut soumettre à une nouvelle sublimation. 1 kilogramme de sel ammoniac donne 700 à 800 grammes de sesquicarbonate d'ammoniaque.

On peut aussi obtenir le carbonate d'ammoniaque du commerce en rectifiant avec du noir animal le produit brut obtenu par la distillation sèche des os, de la corne et des substances animales en général. Après une première sublimation, le produit peut contenir de l'hyposulfite, du sulfate et du chlorhydrate d'ammoniaque, du plomb, de la chaux, du chlorure de calcium. Une seconde sublimation le donne à peu près pur.

Le carbonate d'ammoniaque du commerce se présente sous la forme d'une masse blanche, transparente, fibreuse, à odeur et à saveur ammoniacale. Sa réaction est alcaline. Il est employé en médecine, comme excitant, sous le nom de *sel volatil d'Angleterre*.

Le sesquicarbonate pur peut s'obtenir cristallisé en dissolvant le carbonate du commerce dans de l'ammoniaque caustique concentré à 30 degrés, et en abandonnant la solution à elle-même.

Un autre procédé de préparation, indiqué par M. Divers, consiste à distiller le carbonate ammoniaco-magnésien. Il se forme un sublimé cristallin et il dis-

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIV, p. 94.

(2) On lui attribue généralement la formule $(C^2O^4)^3(HO)^4(AzH^3)^4$. M. Divers a analysé un grand nombre de carbonates de diverses provenances et de qualités variables, et leur a toujours trouvé la même composition qui répondrait mieux à la formule $(C^2O^4)^2(HO)^2(AzH^3)^3$. On pourrait alors le considérer comme une combinaison de 1 équivalent de bicarbonate d'ammoniaque, C^2O^4HO,AzH^3HO, avec 1 équivalent de carbamate d'ammoniaque, $C^2O^4,2AzH^3$:

$$(C^2O^4)^2(HO)^2(AzH^3)^3 = C^2O^4HO,AzH^3HO + C^2O^4,2AzH^3.$$

tille un liquide qui laisse déposer des cristaux constitués, de même que le sublimé, par le sesquicarbonate d'ammoniaque.

On l'obtient sous la forme de larges tables hexagonales ou de prismes volumineux, aplatis, orthorhombiques, présentant les facettes de l'octaèdre. H. Rose et H. Deville leur avaient assigné la composition

$$3C^2O^4,2HO,4AzH^3HO + 4HO.$$

D'après M. Divers, ils contiendraient 2 équivalents d'eau de moins et auraient une composition représentée par la formule

$$3C^2O^4,2HO,4AzH^3HO + 2HO.$$

Ces cristaux s'altèrent très rapidement à l'air, en perdant de l'eau et de l'ammoniaque et se transformant en bicarbonate.

100 parties d'eau en dissolvent :

degrés	
A 13	25 parties.
17	30 —
32	37 —
41	40 —
49	50 —

A cette température l'acide carbonique commence à se dégager.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque paraît être une combinaison de carbonate neutre et de bicarbonate d'ammoniaque. L'action de l'eau sur ce sel semble confirmer cette manière de voir. Lorsqu'on le traite, en effet, par de petites quantités d'eau froide, insuffisantes pour le dissoudre complètement, on dissout du carbonate neutre, et il reste comme résidu du bicarbonate d'ammoniaque. L'alcool décompose aussi le sesquicarbonate.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque, conservé dans des vases mal fermés, perd de l'ammoniaque en se transformant lentement en bicarbonate.

La réaction du sesquicarbonate d'ammoniaque est fortement alcaline; sa saveur est caustique et piquante, son odeur ammoniacale.

La chaleur le décompose, et, d'après H. Rose (1), il se formerait ainsi de l'acide carbonique et deux sels ammoniacaux de composition et de volatilité différentes.

Le carbonate le moins volatil, celui qui se condense le plus près du vase distillatoire, aurait pour composition

$$(AzH^3)^4(HO)^4(CO^2)^5.$$

Le second sel, plus volatil que le précédent, aurait pour composition

$$(AzH^3)^2HO(CO^2)^2.$$

(1) *Pogg. Ann.*, t. XLVI, p. 353.

On peut le considérer comme formé de carbonate et de carbamate d'ammoniaque.

La décomposition du sesquicarbonate d'ammoniaque par la chaleur s'opère dès le commencement de la distillation, et avant même que le sel soit entré en fusion; si l'on continue à le chauffer, il se liquéfie, et si on l'abandonne au refroidissement, il s'en dépose des cristaux identiques avec ceux que l'on obtient en faisant cristalliser le sesquicarbonate dans l'eau, l'eau mère renfermant du carbonate neutre.

Plusieurs autres carbonates pourraient, d'après H. Rose, se former par la distillation du sel, qui a pour formule

$$(AzH^3)^4(HO^3)^4(CO^2)^5,$$

ou bien en arrêtant la distillation et faisant cristalliser la masse saline en fusion.

Ces sels auraient des compositions représentées par les formules :

$$(AzH^3)^4(HO)^4(CO^2)^5,8\,HO,$$
$$(AzH^3)^4(HO)^4(CO^2)^5,HO,$$
$$AzH^3,HO(CO^2)^2,2\,HO,$$
$$(AzH^3)^4(HO)^4(CO^2)^7,8\,HO.$$

Enfin, quand on fait évaporer dans le vide une dissolution de sesquicarbonate d'ammoniaque à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique concentré, une partie de l'ammoniaque est absorbée par cet acide, et il reste un sel qui aurait pour formule

$$(AzH^3)^4,(HO)^4(CO^2)^9,5\,HO.$$

L'existence de ces composés a été niée par Deville, d'après lequel il n'existe que le carbonate neutre, le bicarbonate et le sesquicarbonate (1).

§ 68. — BORATES D'AMMONIAQUE

L'acide borique a très peu d'affinité pour l'ammoniaque; en mettant en présence l'acide borique et l'ammoniaque en excès, à l'état gazeux ou dissoute, on n'a pas encore pu obtenir le borate neutre; mais on connaît un certain nombre de borates d'ammoniaque, dans lesquels l'acide borique joue le rôle d'acide monobasique, et a pour formule BoO^3HO, ou un multiple de cette formule.

1° *Sels dérivés de* $(BoO^3HO)^2$. — On obtient un biborate dont la formule est

$$(BoO^3)^2,HO,AzH^3HO + 3\,HO.$$

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. XL, p. 87.

directement, en dissolvant l'acide borique dans un grand excès d'ammoniaque faible, et en faisant évaporer la liqueur. Il cristallise dans le système quadratique ; les cristaux s'effleurissent à l'air, en perdant de l'ammoniaque ; il est soluble dans 12 parties d'eau.

La *lardérellite*, que l'on trouve dans les *lagoni* de Toscane, a la même constitution, mais contient moins d'eau de cristallisation. Sa formule est

$$(BoO^3)^2HO,AzH^3HO + HO.$$

Elle cristallise en petites lamelles microscopiques dérivées d'un prisme rhomboïdal oblique, sans saveur.

2° *Sels dérivés de* $(BoO^3HO)^4$. — On obtient un quadriborate de formule

$$(BoO^3)^4,(HO)^3,AzH^3HO + 4\,HO$$

en dissolvant l'acide borique dans l'ammoniaque chaude jusqu'à neutralisation et en laissant refroidir lentement (Arfvedson). Ce sel cristallise dans le système orthorhombique ; il est soluble dans 8 parties d'eau froide, et perd de l'ammoniaque par l'ébullition.

Lorsque l'on sature l'acide borique cristallisé par le gaz ammoniac, les deux corps s'unissent directement et d'une façon intégrale, et l'on obtient encore un sel résultant de l'acide $(BoO^3HO)^4$. C'est la combinaison la plus riche en ammoniaque que puisse former l'acide borique. Sa formule peut s'écrire :

$$(BoO^3)^4,HO,(AzH^3HO)^3 + 8\,HO$$

On obtient un sel analogue, mais contenant un équivalent d'eau de cristallisation en plus, en dissolvant dans l'ammoniaque chaude en excès tous les autres borates d'ammoniaque. Ce sel, exposé à l'air, perd de l'ammoniaque avec la plus grande facilité.

3° *Sels dérivés de* $(BoO^3HO)^5$. — On connaît un sel découvert par Gmelin, qui l'avait regardé comme un quadriborate et qui a pour formule

$$(BoO^3)^5(HO)^4,AzH^3HO + 4\,HO.$$

Il cristallise en prismes aplatis, clinorhombiques, groupés en croix, inaltérables à l'air, solubles dans 8 parties d'eau froide. La solution dégage de l'ammoniaque par l'ébullition, et le résidu se solidifie en une masse cristalline granuleuse, qui est un sexborate. On le prépare en dissolvant dans l'ammoniaque un excès d'acide borique (Laurent).

Sels dérivés de $(BoO^3HO)^6$. — Lorsqu'on dissout la lardérellite, et probable-

ment les sels précédents, dans l'eau, on obtient, par l'évaporation, des cristaux dont la composition peut être représentée par la formule

$$(BoO^3)^6,(HO)^5,AzH^3HO + 4HO.$$

C'est le composé le moins ammoniacal connu jusqu'ici.

Ainsi qu'on le voit, l'ammoniaque, ainsi que les alcalis, forme avec l'acide borique un grand nombre de composés ; mais ces composés définis à l'état solide ne doivent exister en solution que dans un état de dissociation fort avancé. C'est ainsi qu'en dissolvant dans l'eau ces divers composés et en faisant cristalliser la solution, on arrive toujours à la composition du sel le moins ammoniacal.

Nous avons vu (p. 48) comment la décomposition des borates d'ammoniaque par l'eau est indiquée par les données thermochimiques.

Usages. — On emploie les borates d'ammoniaque pour rendre les tissus incombustibles.

§ 69. — SILICATE D'AMMONIAQUE.

On ne connaît pas de combinaison définie de l'ammoniaque avec l'acide silicique. Cependant l'ammoniaque en solution aqueuse peut dissoudre de petites quantités de silice gélatineuse récemment précipitée.

COMBINAISONS AMIDÉES FORMÉES PAR L'AMMONIAQUE AVEC LES ACIDES ANHYDRES

§ 70. — COMBINAISONS AMIDÉES

Pour concevoir la constitution des composés formés par l'ammoniaque avec les anhydrides des acides minéraux, il est nécessaire de donner ici la définition des composés amidés les plus simples. Les composés amidés sont, pour le plus grand nombre, formés par les acides organiques.

Les *amides* sont des corps qui diffèrent par les éléments de l'eau des sels ammoniacaux.

Soit un acide monobasique, l'acide acétique $C^4H^4O^4$. Il forme avec l'ammoniaque un sel, l'acétate d'ammoniaque $C^4H^3(AzH^4)O^4$. Si l'on enlève à ce sel 2 équivalents d'eau, soit H^2O^2, on a un amide :

$$C^4H^3(AzH^4)O^4 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2$$

C'est l'amide acétique, ou l'acétamide.

On peut aussi obtenir un composé différent de $2H^2O^2$ des sels ammoniacaux et ayant pour formule

$$C^4H^3(AzH^4)O^4 - 2H^2O^2 = C^4H^3Az.$$

C'est un *nitrile*, le nitrile acétique, ou acétonitrile.

— Soit un acide bibasique, l'acide oxalique $C^4H^2O^8$. Il forme avec l'ammoniaque deux sels, l'oxalate neutre, $C^4(AzH^4)^2O^8$ et l'oxalate acide $C^4H(AzH^4)O^8$.

A l'oxalate neutre correspondent :

1° Un amide différant du sel par $2H^2O^2$, l'oxamide :

$$C^4(AzH^4)^2O^8 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4.$$

2° Un nitrile différant du sel par $4H^2O^2$, le cyanogène:

$$C^4(AzH^4)^2O^8 - 4H^2O^2 = C^4Az^2.$$

3° Un corps différant du sel par $3H^2O^2$, à la fois nitrile et amide.

L'oxalate acide joue le rôle d'un acide monobasique et d'un sel ammoniacal; en cette dernière qualité il pourra former des amides, ou des nitriles analogues aux amides et aux nitriles des acides monobasiques et jouant en même temps le rôle d'acides monobasiques.

Tel est l'acide oxamique :

$$C^4H(AzH^4)O^8 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6,$$

corps pouvant jouer le rôle d'un acide monobasique et former des sels tels que l'oxamate d'ammoniaque

$$C^4H^2(AzH^4)AzO^6.$$

— Les acides tribasiques et polybasiques forment de même des combinaisons amidées pouvant différer des sels ammoniacaux par autant de fois H^2O^2 ou $2H^2O^2$ qu'ils contiennent d'équivalents d'ammoniaque.

§ 71. — COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique et le gaz ammoniac peuvent s'unir dans deux proportions en donnant naissance à des composés représentés par les formules :

$$S^2O^6,2AzH^3,$$
$$2S^2O^6,3AzH^3.$$

Deux composés isomériques correspondent à la première formule.

On peut considérer ces combinaisons de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque

comme des sels de l'*acide sulfamique*, acide qui n'est pas connu à l'état de liberté, mais qui serait, d'après la théorie précédente, l'amide correspondant au sulfate acide d'ammoniaque $S^2H(AzH^4)O^8$, c'est-à-dire le corps

$$S^2H(AzH^4)O^8 - H^2O^2 = S^2O^6AzH^3,$$

corps pouvant jouer le rôle d'un acide monobasique et pouvant former des sels de formule $S^2O^6AzH^2M$. Nous considérerons donc les composés de formule $S^2O^62AzH^3 = S^2O^6AzH^2(AzH^4)$, ou au moins un de ces composés comme étant le *sulfamate d'ammoniaque*: les propriétés de ce corps répondent du reste, comme nous le verrons plus loin, à cette manière de voir.

Le second composé peut être considéré comme ayant pour formule

$$S^2O^6,2\,AzH^3 + S^2O^6,AzH^3,$$

ou comme un *sulfamate acide d'ammoniaque*.

1° SULFAMATE D'AMMONIAQUE ($S^2O^6,2\,AzH^3$)

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque gazeuse sur l'acide sulfurique anhydre, il se forme deux composés isomériques, qui ont été désignés sous les noms de *parasulfate ammon* et de *sulfate ammon* (H. Rose) (1).

Le premier s'obtient en saturant d'une manière plus ou moins complète par le gaz ammoniac de l'acide sulfurique anhydre dont on a recouvert d'une manière uniforme les parois internes d'un ballon, en ayant soin de refroidir avec un mélange réfrigérant. Il se forme ainsi une masse gommeuse, dure, très acide, que l'on dissout dans l'eau lentement, de manière à éviter une trop forte élévation de température, qui produirait du sulfate d'ammoniaque, ou qu'on laisse plutôt s'humecter dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau. La liqueur ainsi obtenue est neutralisée par le carbonate de baryte, qui précipite à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique en excès; on la filtre et on la fait évaporer dans le vide sur l'acide sulfurique. Il se dépose ainsi des cristaux volumineux, transparents, hémiédriques, appartenant au système quadratique, non déliquescents et dont la formule est $S^2O^6,2\,AzH^3$.

Ces cristaux sont insolubles dans l'alcool, leur dissolution est amère, elle ne précipite pas les sels de baryte, du moins immédiatement, car le corps se transforme peu à peu en sulfate d'ammoniaque en présence de l'eau, à la température ordinaire et plus rapidement à l'ébullition. Les alcalis en dégagent de l'ammoniaque. Le bichlorure de platine, en précipite la moitié seulement de l'ammoniaque sous la forme de chloroplatinate; ce qui montre que l'on peut considérer ce corps comme du sulfamate d'ammmoniaque, la moitié seulement de l'ammoniaque y jouant le rôle d'un alcali.

Les eaux mères retiennent un composé déliquescent formant des cristallisa-

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXII, p. 389, et t. LXXV, p. 388.

tions confuses, mamelonnées, qui paraît être une combinaison de sulfamate et et de sulfate d'ammoniaque :

$$S^2O^6,2AzH^3 + S^2O^6,2AzH^3HO.$$

Le second s'obtient en faisant arriver un excès d'ammoniaque sur de l'acide sulfurique anhydre, disposé d'une manière uniforme sur les parois d'un ballon. On obtient ainsi un produit neutre, amer, insoluble dans l'alcool, offrant au microscope l'aspect de masses blanches arrondies non cristallines, inaltérable à l'air. Il est isomère avec le premier, et sa composition peut être représentée par la formule $S^2O^6,2AzH^3$; mais il diffère du premier par plusieurs caractères, par une moindre solubilité dans l'eau (9 parties à froid), et par une facilité plus grande à se transformer en sulfate d'ammoniaque en présence de l'eau. Il précipite rapidement les sels de baryte, mais d'une manière incomplète.

Les deux corps soumis à l'action de la chaleur se décomposent tous les deux en acide sulfureux, sulfite d'ammoniaque et laissent un résidu de bisulfate d'ammoniaque.

Ainsi qu'on le voit, les deux corps isomères paraissent garder dans les dissolutions leur individualité propre, mais en faisant cristalliser ces solutions on ne peut obtenir que le parasulfate.

2° SULFAMATE ACIDE D'AMMONIAQUE ($2S^2O^6,3AzH^3$)

M. Jacquelain a obtenu ce corps à l'état cristallisé en dirigeant des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'ammoniaque maintenue toujours en excès, et en chauffant jusqu'à fusion dans un courant d'ammoniaque le produit solide ainsi formé. Il se transforme en un produit blanc, cristallisé, inaltérable à l'air et soluble dans l'eau avec production de froid. La solution, par évaporation, donne le composé sous la forme de beaux cristaux incolores.

On l'obtiendrait aussi quelquefois par l'évaporation d'une solution de sulfamate neutre d'ammoniaque (Woronin) (1).

La solution rougit le tournesol, elle ne se trouble pas à froid par le chlorure de baryum, mais elle précipite à chaud en formant du sulfate de baryte, après une ébullition prolongée. Avec l'eau de baryte, ou de chlorure de baryum additionné d'ammoniaque, il se précipite un composé cristallin qui serait un sulfamate de baryte basique.

— On connaît, outre le sulfamate neutre d'ammoniaque, les sulfamates neutres de baryte et celui de potassium.

1° *Sulfamate de baryte*. — Le sulfamate de baryte (S^2O^6,AzH^2Ba) se prépare, d'après M. Woronin, en ajoutant la quantité nécessaire d'acide sulfurique au précipité de sulfamate de baryte basique obtenu par l'action du chlorure de

(1) *Répertoire de chimie pure*, t. II, p. 452.

baryum ammoniacal sur le sulfamate d'ammoniaque. C'est un sel bien cristallisable, peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le transforme en sulfate de baryte. On obtient encore un sel de baryte soluble et cristallisable, probablement le même, en traitant le sulfamate neutre d'ammoniaque en solution par la quantité nécessaire d'eau de baryte, qui met en liberté la moitié de l'ammoniaque combinée.

2° *Sulfamate de potassium.* — Le sulfamate de potassium s'obtient par double décomposition avec le sulfate de potasse et le sulfamate de baryte. Il cristallise en petits cristaux transparents (Woronin).

§ 72. — COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE SULFUREUX

De même que l'acide sulfurique, l'acide sulfureux joue le rôle d'un acide bibasique. Sa formule (en présence de l'eau) peut être représentée par

$$S^2O^4,2\,HO.$$

Il peut former avec l'ammoniaque deux sulfites de formules :

$$S^2O^6,2\,AzH^4, \qquad S^2O^6H,AzH^4,$$

auxquels correspondent les composés amidés suivants (1) :

1° *Thionamide.* — Au premier de ces deux sels, qui est le sulfite neutre, correspond un amide normal qui diffère du sel par $2\,H^2O^2$ en moins et dont la formule est

$$S^2O^6,2\,AzH^4 - 2\,H^2O^2 = S^2O^2,2\,AzH^2.$$

C'est la thionamide, composé neutre que l'on obtient en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque en faisant passer lentement du gaz ammoniac sec dans du chlorure de thionyle, $S^2O^2Cl^2$, soigneusement refroidi. Il se forme d'après l'équation

$$S^2O^2Cl^2 + 4\,AzH^3 = 2\,AzH^4Cl + S^2O^2,2\,AzH^2.$$

Le mélange des deux corps étant traité par l'eau, le chlorhydrate d'ammoniaque se dissout et la thionamide reste sous la forme d'une poudre blanche.

Elle se combine à l'eau sous l'influence de la chaleur, en produisant du sulfite d'ammoniaque. Les alcalis en chassent de l'ammoniaque et les acides de l'acide sulfureux.

2° *Acide thionamique* (sulfitammon). — Au second sel, qui est le bisulfite

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXII, p. 407. — *Compt. rend.*, t. V, p. 395.

d'ammoniaque, correspond un amide qui joue en même temps, comme l'acide sulfamique, le rôle d'un acide monobasique. Il a pour formule

$$S^2O^6HAzH^4 - H^2O^2 = S^2O^4,AzH^3.$$

On le prépare en faisant arriver dans un ballon bien sec du gaz ammoniac et un excès d'acide sulfureux. Dans ces conditions, les deux gaz se combinent à volumes égaux, en formant un composé jaune, cristallin, volatil, qui a la composition indiquée plus haut. Il se dissout dans l'eau, mais en se décomposant au bout de peu de temps; les résultats de cette décomposition sont du sulfate et du trithionate d'ammoniaque dont on peut expliquer la production par l'équation

$$2S^2O^4AzH^3 + 2HO = SO^3,AzH^3HO + S^3O^5,AzH^3HO.$$

Il se fait enfin un dépôt de soufre par suite de la décomposition du trithionate d'ammoniaque. Cette réaction de l'eau sur l'acide thionamique s'opère très rapidement en présence d'un acide ou d'une base énergique.

3° *Thionamate d'ammoniaque.* — Enfin lorsqu'on met l'acide sulfureux sec en présence d'un excès d'ammoniaque, on obtient le sel ammoniacal de l'acide précédent, le thionamate d'ammoniaque (sulfite d'ammoniaque anhydre), 2 volumes d'acide sulfureux se combinant avec 4 volumes d'ammoniaque. Les thionamates ayant pour formule $S^2O^4AzH^2M$, celle du thionamate d'ammoniaque est

$$S^2O^4AzH^2(AzH^4) = S^2O^4,2AzH^3.$$

On l'obtient ainsi sous la forme d'une masse jaune rouge, amorphe, volatile, très déliquescente, neutre au tournesol. L'eau le décompose peu à peu.

Il se dissout dans l'eau en donnant une solution jaune qui se décolore rapidement.

§ 73. — COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE

L'acide carbonique peut être considéré comme un acide bibasique, ayant pour formule $C^2O^4,2HO$.

Il forme avec l'ammoniaque deux sels :

Un carbonate neutre.......	$C^2O^4,2AzH^3HO$
Un bicarbonate...........	C^2O^4HO,AzH^3HO.

Au premier de ces sels correspond un amide normal qui diffère du sel par $2H^2O^2$; c'est la *carbamide :*

$$C^2O^4,2AzH^3HO - 2H^2O^2 = C^2O^2,2AzH^2.$$

Ce corps n'est autre chose que l'*urée*, principe naturel contenu dans l'urine et dans un grand nombre de liquides de l'économie, et que l'on peut aussi rattacher à la série cyanique, l'urée n'étant qu'un isomère du cyanate d'ammoniaque et résultant de la transformation spontanée de ce dernier sel (1). On étudiera l'urée et ses dérivés en chimie organique.

Au bicarbonate correspond un amide, qui joue en même temps le rôle d'un acide monobasique, c'est l'acide carbamique :

$$C^2O^4HOAzH^3HO - H^2O^2 = C^2O^4AzH^3,$$

qui n'est pas connu à l'état de liberté, mais dont on connaît des sels dont la formule est $C^2O^4AzH^2M$, notamment le carbamate d'ammoniaque :

$$C^2O^4AzH^2(AzH^4) = C^2O^4,2AzH^3.$$

1° CARBAMATE D'AMMONIAQUE (CARBONATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE) ($C^2O^42AzH^3$)

Formation. — Ce sel se produit sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, produite par l'union de 2 volumes d'ammoniaque et de 1 volume d'acide carbonique, toutes les fois que l'acide carbonique et l'ammoniaque sèche sont mis en présence dans des proportions quelconques. Il se forme, même en présence de l'eau : par exemple, en faisant passer à la fois du gaz ammoniac et du gaz carbonique, dans une solution concentrée d'ammoniaque; il se dépose ainsi par refroidissement en cristaux assez purs (Divers). Lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique dans une solution aqueuse d'ammoniaque soigneusement refroidie, on obtient une liqueur qui ne précipite pas immédiatement le chlorure de baryum, tant qu'elle est maintenue à une basse température.

Bien plus, le carbonate neutre d'ammoniaque obtenu en mélangeant, à équivalents égaux, le chlorhydrate d'ammoniaque et le carbonate de soude en solution aqueuse, ou en décomposant le carbonate d'argent par une solution aqueuse d'iodhydrate d'ammoniaque, se convertit partiellement en carbamate d'ammoniaque à la température ordinaire. La transformation est sensible au bout de quelques heures seulement. La solution de carbonate d'ammoniaque préparée d'après les indications de Fresenius, en ajoutant de l'ammoniaque à la solution du sesquicarbonate d'ammoniaque, et l'ammoniaque aqueuse ayant attiré l'acide carbonique de l'air, renferment de petites quantités de carbamate d'ammo-

(1) Au lieu de considérer l'urée comme un diamide :

$$C^2O^4,2AzH^3HO - 2H^2O^2 = C^2O^2,2AzH^2,$$

dérivé de l'acide carbonique considéré comme un acide bibasique, on peut regarder l'acide carbonique comme un acide alcool $C^2(H^2O^2)O^4$ et l'urée comme un amide alcali :

$$C^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2O^2Az^2H^4;$$

manière de voir qui explique la propriété de l'urée de former des sels avec les acides.

niaque (Drechsel). C'est à cause de la présence du carbamate d'ammoniaque que le carbonate d'ammoniaque n'est pas complètement précipité par le chlorure de calcium à froid.

De même, lorsqu'on détermine la proportion d'acide carbonique contenu dans une eau, en faisant bouillir cette eau et dirigeant les gaz et les vapeurs à travers une solution de chlorure de baryum additionnée d'ammoniaque, il faut chauffer cette dernière pour que l'acide carbonique soit complètement précipité à l'état de carbonate de baryte (Kolbe).

Enfin le carbamate d'ammoniaque se forme dans l'oxydation des matières organiques azotées en solution alcaline, et il semble faire partie intégrante des liquides de l'économie, notamment du sérum du sang (Drechsel) (1).

Le carbamate d'ammoniaque existe en grande quantité dans le carbonate neutre du commerce, et l'on peut l'en retirer par des cristallisations fractionnées.

On peut aussi l'obtenir en faisant digérer le carbonate d'ammoniaque du commerce avec une solution concentrée d'ammoniaque, à une température de 20 à 25 degrés, pendant trente-six à quarante heures; il se produit ainsi du carbamate qui cristallise par refroidissement.

On l'obtient encore en distillant le carbonate d'ammoniaque du commerce seul, ou avec de l'alcool; en le distillant avec du carbonate de potasse sec, vers 50 à 80 degrés, ou avec 1 partie et demie à 3 parties de chlorure de calcium anhydre entre 48 et 65 degrés (Divers).

La stabilité du carbamate d'ammoniaque en présence de l'eau est augmentée par la présence d'un excès d'ammoniaque, et la solution peut être maintenue quelque temps à l'ébullition sans que le carbamate soit complètement détruit.

Recherche de l'acide carbamique. — Voici comment on peut, d'après M. Dreschel, rechercher l'acide carbamique dans un liquide, en présence de l'acide carbonique. On y ajoute de l'ammoniaque pure (ne contenant pas de carbamate), à moins qu'il n'en contienne déjà un excès, puis on précipite l'acide carbonique par le chlorure de calcium à froid, en ayant soin de verser la solution de chlorure de calcium dans le liquide, et de ne précipiter au début qu'une faible proportion de carbonate de chaux. Après avoir agité de trois à cinq minutes, ce qui rend entièrement cristallin le premier précipité obtenu, on ajoute par portions successives le chlorure de calcium; les précipités ainsi obtenus se transforment alors presque instantanément en poudres cristallines. au bout d'un quart d'heure d'agitation, la précipitation de l'acide carbonique est complète; on filtre le liquide, et on le porte à l'ébullition; il se produit un trouble par l'ébullition, s'il y a de l'acide carbamique. Il est très important d'ajouter un excès d'ammoniaque, car en solution faiblement ammoniacale le carbamate de chaux se décompose rapidement à froid, et après une agitation d'un quart d'heure il peut être entièrement transformé en carbonate (2).

Préparation. — On obtient le carbamate d'ammoniaque facilement, à l'état

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e sér., t. XII, p. 417; t. XIV, p. 173; t. XVI, p. 180.
(2) *Ibid.*, t. XVI, p. 169.

de pureté en dirigeant de l'acide carbonique et de l'ammoniaque desséchés dans de l'alcool absolu, froid, séparant l'abondant précipité cristallin qui se forme de la majeure partie des eaux mères, et chauffant en vase clos, avec de l'alcool absolu à 100 degrés ou au-dessus. Par refroidissement, le carbamate se dépose en tables volumineuses (Basaroff).

Propriétés. — Le carbamate d'ammoniaque obtenu par la combinaison de l'acide carbamique et du gaz ammoniac secs se présente sous la forme d'une masse blanche, cristalline ; les cristaux préparés par le procédé précédent paraissent appartenir au prisme rhomboïdal droit ou oblique. Il a une forte odeur ammoniacale et une forte réaction alcaline. Il se volatilise, sans fondre, vers 59 degrés et se condense de nouveau par le refroidissement ; il paraît du reste être complètement décomposé en acide carbonique et ammoniaque par la vaporisation (voy. page 38). La densité de la vapeur qu'il émet a été trouvée égale à 0,8992 (12,98 par rapport à H) (H. Rose) et à 0,90 (12,99 par rapport à H) (Bineau). Cette densité correspond au volume occupé par l'acide carbamique et l'ammoniaque qui constituent le carbamate d'ammoniaque.

Voici, d'après M. Naumann, les tensions de dissociation du carbamate d'ammoniaque à diverses températures :

Températures.	Tensions.
degrés.	mm
— 15	2,6
— 10	4,8
— 5	7,5
0	12,4
+ 2	15,7
4	19,0
6	22,0
8	25,7
10	29,8
12	34,0
14	39,0
16	46,5
18	53,7
20	62,4
22	72,0
24	84,8
26	97,5
28	110
30	124
32	143
34	166
36	191
38	219
40	248
42	278
44	316
46	354
48	402
50	470
55	600
60	770

Exposé à l'air, le carbamate d'ammoniaque répand d'abord l'odeur de l'ammoniaque, mais celle-ci cesse bientôt de se manifester; puis il attire l'humidité en se transformant en bicarbonate d'ammoniaque :

$$C^2O^4,2AzH^3 + 2HO = C^2O^4HOAzH^3HO + AzH^3.$$

Il se dissout dans 1 partie et demie d'eau avec abaissement de température, et se transforme peu à peu en carbonate; mais la transformation n'est jamais complète à froid, un équilibre, variable avec la température, paraissant s'établir entre le carbonate et le carbamate d'ammoniaque.

Ainsi que nous l'avons dit, la stabilité du carbamate d'ammoniaque en présence de l'eau est augmentée par la présence d'un excès d'ammoniaque. Il se dissout dans un peu plus de 2 parties d'ammoniaque concentrée et cristallise dans cette solution en cristaux assez volumineux, lorsqu'on refroidit cette dernière à zéro; les cristaux qui se déposent par un repos prolongé sont du carbonate normal.

Le carbamate d'ammoniaque, chauffé en vase clos à 130 degrés, donne naissance à une certaine quantité d'amide carbonique ou urée (Basarow) (1):

$$C^2O^4,2AzH^3 = H^2O^2 + C^2O^2Az^2H^4.$$

On obtient également des quantités notables d'urée par l'action d'une température de 130 à 140 degrés sur le carbonate d'ammoniaque du commerce.

Il est attaqué vivement par l'hypochlorite et l'hypobromite de soude; mais le premier ne met en liberté que la moitié de l'azote, comme avec l'urée, en laissant du carbonate alcalin en solution, d'après l'équation

$$2NaOClO + C^2O^4,2AzH^3 = 2NaCl + C^2O^4AzH^2Na + Az + 4HO.$$

L'hypobromite, au contraire, met tout l'azote en liberté (Fenton) (2).

Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre le décomposent en produisant de l'acide carbonique et du sulfamate de potasse. L'acide sulfureux gazeux le transforme à chaud en un sublimé orangé. Le gaz chlorhydrique le transforme en acide carbamique et chlorhydrate d'ammoniaque.

Le carbamate d'ammoniaque a été pendant longtemps le seul carbamate connu. M. Drechsel (3) en a cependant isolé un certain nombre. Ces sels sont très instables en présence de l'eau. A l'état anhydre, ils résistent d'une manière remarquable à l'action de la chaleur.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, n. s., t. IV, p. 204.
(2) *Journal of the Chemical Society*, 1879, p. 12.
(3) *Journal für praktische Chemie*, 2e sér., t. XVI, p. 180.

2° CARBAMATE DE POTASSE ($C^2O^4AzH^2K$).

On peut l'obtenir par plusieurs méthodes; la plus simple consiste à dissoudre du potassium dans un grand excès d'alcool obtenu, à saturer à zéro la solution de gaz ammoniac, et à y faire passer un courant d'acide carbonique sec. Il se forme un précipité floconneux, qui devient cristallin au bout de vingt-quatre heures. Le produit, lavé à l'alcool et à l'éther, est en petites aiguilles incolores, très hygroscopiques et très solubles dans l'eau. L'alcool le précipite sous forme huileuse de cette solution.

La chaleur décompose le carbamate de potasse en cyanate et en eau :

$$C^2O^4AzH^2K = C^2AzO^2K + H^2O^2.$$

3° CARBAMATE DE SOUDE ($C^2O^4AzH^2Na + xHO$).

On le prépare en ajoutant une solution alcoolique d'alcoolate de sodium à une solution aqueuse concentrée de carbonate d'ammoniaque; le carbamate de soude se sépare, soit à l'état de cristaux, soit sous la forme d'un liquide oléagineux, qui se solidifie après addition d'alcool absolu. Les cristaux sont lavés rapidement avec de l'alcool ammoniacal, avec de l'alcool absolu, et enfin avec de l'éther anhydre, et séchés dans un courant d'air.

Le carbamate de soude cristallise en beaux prismes incolores, très efflorescents, ce qui rend incertain le dosage de l'eau de cristallisation qu'il contient. Sur l'acide sulfurique, il perd la totalité de son eau de cristallisation, et peut être conservé ainsi sans altération.

Sous l'influence de la chaleur, le carbamate de soude se décompose comme le sel de potasse en cyanate et en eau :

$$C^2O^4AzH^2Na = C^2AzO^2Na + H^2O^2.$$

4° CARBAMATE DE LITHINE

Ce sel s'obtient en solution, en faisant passer du gaz carbonique dans une solution d'hydrate de lithine dans l'ammoniaque concentrée.

5° CARBAMATE DE CHAUX ($C^2O^4AzH^2Ca + \frac{1}{2}HO$)

On prépare ce sel en dirigeant du gaz carbonique dans une solution concentrée d'ammoniaque, d'une densité 0,945 au plus, et en ajoutant de temps en temps de petites quantités d'un lait de chaux récent, en agitant, jusqu'à ce que la chaux ne se dissolve plus et qu'il commence à se former des cristaux. Le

liquide, filtré dans son volume d'alcool absolu refroidi à zéro, laisse déposer un précipité amorphe qui se transforme bientôt en une poudre cristalline; on recueille celle-ci dans un tube large, au fond duquel on a disposé du sable et une couche de verre filé ; on la lave rapidement à la trompe avec de l'alcool absolu, puis avec de l'éther anhydre, et on la sèche dans le tube même en y faisant passer un courant d'air sec.

On l'obtient aussi en précipitant par le chlorure de calcium la solution ammoniacale du carbonate d'ammoniaque du commerce; on filtre pour séparer le carbamate de chaux formé, et l'on précipite le liquide filtré par l'alcool. Le précipité, amorphe au début, devient bientôt cristallin. On le sépare comme précédemment.

Le carbamate de chaux cristallise en prismes microscopiques, incolores, inodores; il est très instable et laisse dégager, au bout de quelques heures, de l'ammoniaque. Il forme avec l'eau une solution limpide, qui se trouble très rapidement en laissant déposer du carbonate de chaux; la décomposition est très rapide à chaud. En présence de l'ammoniaque, le sel est beaucoup plus stable; il peut même être chauffé pendant quelque temps en solution fortement alcaline sans se décomposer. Une telle solution, saturée à une douce chaleur, puis refroidie à zéro, laisse déposer le carbamate de chaux en prismes à quatre pans de 1 à 2 millimètres de longueur.

Les acides, même l'acide acétique, le décomposent en dégageant de l'acide carbonique.

Vers 95 à 100 degrés, le sel perd 23,5 pour 100 de son poids; il se dégage de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, et il reste comme résidu un mélange de carbamate de chaux anhydre et de carbonate de chaux. Cette réaction est produite par l'eau d'hydratation du sel, d'après l'équation

$$2(C^2O^4AzH^2Ca) + HO = CO^2 + AzH^3 + CO^2CaO + C^2O^4AzH^2Ca,$$

équation qui correspond à une perte de 23,1 pour 100.

Le résidu ne contient pas d'urée; soumis à l'action de la chaleur, il ne s'altère pas même à 180 degrés, et ce n'est que vers la température de ramollissement du verre que le carbamate de chaux se décompose suivant l'équation

$$2(C^2O^4AzH^2Ca) = 2H^2O^2 + C^2O^4 + C^2Az^2Ca^2.$$

Le composé $C^2Az^2Ca^2$ doit être considéré comme de la cyanamide

$$C^2O^2Az(AzH^4) - H^2O^2 = C^2Az^2H^2,$$

dans laquelle les 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de calcium, ou comme le calcium cyanamide; sa solution aqueuse offre les réactions de la cyanamide.

6° CARBAMATE DE BARYTE

Ce sel n'a pas été obtenu à l'état solide. Lorsqu'on cherche à le préparer comme le carbamate de chaux, on obtient des solutions qui se troublent rapidement, même à zéro, et l'on ne peut en isoler, à cause de sa grande instabilité, le carbamate qu'elles renferment. Le carbamate de baryte paraît cependant former avec le chlorure de baryum un sel double, solide, dont la formule est

$$C^2O^4AzH^2Ba + BaCl.$$

Ce sel se produit en saturant par l'acide carbonique une solution ammoniacale de chlorure de baryum, et en précipitant la liqueur filtrée par l'alcool à zéro. C'est une poudre dense, cristalline.

7° CARBAMATE DE STRONTIANE ($C^2O^4AzH^2Sr$)

On le prépare comme le carbamate de chaux. Il se présente sous la forme de paillettes cristallines blanches. Il est anhydre et se conserve beaucoup mieux que le sel de chaux. Exposé à l'air humide, il développe bientôt l'odeur de l'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau, mais sa solution se trouble presque immédiatement en laissant déposer du carbonate de strontiane; l'ammoniaque ralentit considérablement cette décomposition.

Soumis à l'action de la chaleur, il subit une décomposition analogue à celle du carbamate de chaux anhydre, et se dédouble, au rouge naissant, en eau, acide carbonique et en strontium, cyanamide $C^2Az^2Sr^2$, d'après l'équation

$$2(C^2O^4AzH^2Sr) = 2\,H^2O^2 + C^2O^4 + C^2Az^2Sr^2.$$

— Les carbamates anhydres présentent, comme on le voit, une grande stabilité. Leur formation est un fait digne de remarque; il montre combien est grande l'affinité de l'acide carbonique pour l'ammoniaque, puisque ces deux corps se combinent en formant des carbamates, en présence des alcalis et des terres alcalines, dans des conditions où il semble, au premier abord, que l'on devrait obtenir des carbonates.

On voit aussi que, par l'action de la chaleur, les carbamates alcalins éprouvent une décomposition différente de celle des carbamates alcalino-terreux; les premiers fournissent un cyanate, les seconds une cyanamide substituée; la réaction initiale semble cependant être la même dans les deux cas, mais les cyanates alcalino-terreux formés au début ne sont pas stables et se décomposent, dans une seconde phase de la réaction, en cyanamide substituée et en gaz carbonique, d'après l'équation

$$2(C^2AzO^2M) = C^2Az^2M^2 + C^2O^4.$$

(Drechsel.)

§ 74. — COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE CYANIQUE

L'acide cyanique C^2AzO^2H forme un sel ammoniacal $C^2AzO^2AzH^4$, et un amide :

$$C^2AzO^2AzH^4 - H^2O^2 = C^2Az^2H^2,$$

la *cyanamide*, corps découvert par Bineau (1), qui en a méconnu la nature. La cyanamide peut éprouver un grand nombre de réactions par addition, par substitution et par polymérisation. On fera l'étude de ces composés en même temps que celle des composés cyaniques.

§ 75. — COMPOSÉS AMIDÉS DES ACIDES PHOSPHORIQUES

L'ammoniaque peut réagir sur les chlorures de phosphore et sur l'acide phosphorique anhydre en donnant naissance à plusieurs sortes de composés, qui peuvent être regardés comme étant formés par les acides phosphoriques et l'ammoniaque, moins un certain nombre d'équivalents d'eau, et qui peuvent régénérer les sels ammoniacaux par l'addition de l'eau. Afin de donner un exemple des combinaisons amidées que peut former ainsi l'ammoniaque avec les divers acides polybasiques, voyons les combinaisons de ce genre qui peuvent être produites par les acides phosphoriques.

1° L'acide phosphorique ordinaire, acide tribasique, peut former avec l'ammoniaque les trois sels suivants :

$$PO^5(AzH^3HO)^3,$$
$$PO^5(AzH^3HO)^2(HO),$$
$$PO^5(AzH^3HO)(HO)^2.$$

On peut imaginer les amides et nitriles suivants :

— Le premier sel pourra donner un triamide :

$$PO^5(AzH^3HO) - 3\,H^2O^2 = PO^2Az^3H^6,$$

et un diamide nitrile :

$$PO^5(AzH^3HO)^3 - 4\,H^2O^2 = PAz^3H^4.$$

— Le second sel pourra donner un diamide :

$$PO^5(AzH^3HO)^2(HO) - 2\,H^2O^2 = PO^4Az^2H^5\,;$$

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXX, p. 251.

un amide nitrile :

$$PO^5(AzH^3HO)^2(HO) - 3\,H^2O^2 = PO^2Az^2H^3,$$

et un dinitrile :

$$PO^5(AzH^3HO)^2(HO) - 4\,H^2O^2 = PAz^2H.$$

— Le troisième pourra donner un amide :

$$PO^5(AzH^3HO)(H^2O^2) - H^2O^2 = PO^6AzH^4,$$

qui a la formule du métaphosphate d'ammoniaque. Mais ce corps doit être différent du métaphosphate d'ammoniaque. Il doit en effet jouer le rôle d'un acide bibasique, à cause de la nature du sel ammoniacal dont il est formé. En réalité, le corps PO^6AzH^4 n'est pas connu; mais on a obtenu, ainsi que nous le verrons plus loin, un composé tout à fait analogue dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre, et dont la formule est $PS^2O^4AzH^4$. Ce corps joue bien le rôle d'un acide bibasique, conformément à la théorie.

Le phosphate mono-ammoniacal pourra enfin donner un nitrile :

$$PO^5(AzH^3HO)(H^2O^2) - 2\,H^2O^2 = PO^4AzH^2.$$

2° L'acide pyrophosphorique, acide bibasique, peut former les deux sels ammoniacaux :

$$PO^5(AzH^3HO)^2,$$
$$PO^5(AzH^3HO)(HO).$$

— Le premier peut former un diamide :

$$PO^5(AzH^3HO)^2 - 2\,H^2O^2 = PO^3Az^2H^4,$$

et un amide nitrile :

$$PO^5(AzH^3HO)^2 - 3\,H^2O^2 = POAz^2H^2.$$

— Le second peut donner un amide :

$$PO^5(AzH^3HO)(HO) - H^2O^2 = PO^5AzH^3,$$

et un nitrile :

$$PO^5(AzH^3HO)(HO) - 2\,H^2O^2 = PO^3AzH.$$

3° L'acide métaphosphorique, acide monobasique, forme avec l'ammoniaque le sel

$$PO^5AzH^3HO.$$

Il peut former un amide :

$$PO^5AzH^3HO - H^2O^2 = PO^4AzH^2,$$

et un nitrile :

$$PO^5AzH^3HO - 2\,H^2O^2 = PO^2Az.$$

On voit que, parmi ces composés, celui dont la formule est PO^4AzH^2 peut être considéré indifféremment comme le nitrile du phosphate mono-ammoniacal, ou comme l'amide du métaphosphate d'ammoniaque.

On connaît un corps ayant cette composition, c'est l'acide phosphamique, que nous considérerons, eu égard à la fonction acide de ce corps, comme le nitrile du phosphate mono-ammoniacal.

Ces corps ne sont pas tous connus. On a obtenu seulement, parmi les amides des acides phosphoriques, les composés suivants :

1° *Composés amidés de l'acide phosphorique ordinaire.* — On a obtenu :

Le triamide.............. $PO^2Az^3H^6$
L'amide nitrile........... $PO^2Az^2H^3$
Le dinitrile.............. PAz^2H
Le nitrile................ PO^4AzH^2.

2° *Composés amidés de l'acide pyrophosphorique.* — On connaît un corps ayant la même composition centésimale que

L'amide.................. PO^5AzH^3

et dont il faut peut-être doubler la formule.

3° *Composés amidés de l'acide métaphosphorique.* — On connaît un corps ayant la même composition que

L'amide.................. PO^4AzH^2

et que nous avons classé parmi les composés de l'acide phosphorique ordinaire, et

Le nitrile.............. PO^2Az.

Ces divers corps peuvent fixer les éléments de l'eau, sous l'influence des

bases et des acides concentrés, en régénérant de l'ammoniaque et de l'acide phosphorique ordinaire.

COMPOSÉS AMIDÉS DES ACIDES PHOSPHORIQUES CONDENSÉS

Ce n'est pas tout. On peut obtenir des composés amidés correspondant à des acides phosphoriques condensés, et à une formule multiple, la condensation des amides résultants, provenant soit de la condensation des acides phosphoriques eux-mêmes, soit de l'état de saturation incomplète des composés amidés formés au début, qui se combineraient immédiatement avec d'autres molécules d'acide ou d'amide. Les acides phosphoriques ainsi condensés représentent des acides d'un ordre de polybasicité supérieur, et peuvent former un plus grand nombre de sels ammoniacaux et de composés amidés.

C'est ainsi que l'on connaît trois composés amidés qui paraissent dérivés d'un acide pyrophosphorique $P^2O^{10}4HO$, ou plutôt des sels ammoniacaux suivants :

$$P^2O^{10}(HO)^3(AzH^3HO),$$
$$P^2O^{10}(HO)^2(AzH^3HO)^2,$$
$$P^2O^{10}(HO)(AzH^3HO)^3,$$

qui peuvent être considérés comme les amides normaux de ces sels et qui ont pour formule :

$$P^2O^{10}(HO)^3(AzH^3HO) - H^2O^2 = P^2O^{12}AzH^5,$$
$$P^2O^{10}(HO)^2(AzH^3HO)^2 - 2H^2O^2 = P^2O^{10}Az^2H^6,$$
$$P^2O^{10}(HO)(AzH^3HO)^3 - 3H^2O^2 = P^2O^8Az^3H^7 \ (1).$$

Nous avons déjà trouvé, parmi les composés amidés de l'acide pyrophosphorique ordinaire, le corps PO^5AzH^3. Le second de ces composés est identique ou un polymère.

On connaît enfin des composés amidés qui paraissent dérivés d'acides phosphoriques encore plus condensés. M. Gladstone (2) a décrit quelques composés que l'on peut désigner sous le nom de tétraphosphamides, et dérivés d'hydrates d'un acide phosphorique, dont la condensation est représentée par la formule P^4O^{20}. La théorie fait prévoir un nombre extrêmement considérable de composés analogues.

On voit que le nombre des composés amidés dont on peut ainsi prévoir l'existence est très considérable, peut-être même indéfini.

Il faut remarquer aussi que plusieurs de ces composés amidés peuvent correspondre à une même composition centésimale et différer par leur état de condensation.

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. IV, p. 1, et t. VI, p. 64.
(2) *Ibid.*, t. VI, p. 261.

De plus on n'est pas fixé, en général, d'une manière certaine, sur l'état de condensation de chacun d'eux.

La plupart de ces composés peuvent jouer le rôle d'acides, ce qui est facile à comprendre, puisque beaucoup sont formés par des sels ammoniacaux acides qui conservent leur fonction acide après avoir été transformés en amides par la soustraction de nH^2O^2. On peut, étant donnée leur formule, voir facilement de quels sels ils dérivent, en y ajoutant nH^2O^2, et deviner ainsi le degré de basicité de ces acides à fonction complexe. L'expérience vérifie souvent ces prévisions ; cependant on obtient quelquefois des sels contenant un nombre d'équivalents de bases plus considérable que ne l'indique la théorie, mais on peut considérer ces sels comme des sels basiques.

Nous avons vu, en outre, que beaucoup de ces composés amidés peuvent jouer le rôle complexe d'amides acides. On peut concevoir que la réaction qui engendre les amides soit faite d'une manière incomplète; on obtiendrait ainsi des composés jouant en même temps le rôle de sels ammoniacaux et d'amides acides ou non.

COMPOSÉS AMIDÉS SUBSTITUÉS

On connaît enfin des composés analogues dans lesquels l'oxygène est remplacé en partie ou en totalité par une quantité équivalente de soufre.

Nous allons passer en revue ces divers composés :

COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE

1° *Triamide de* $PO^5,3HO$. — $PO^2Az^3H^6$ (*phosphotriamide*). — Ce corps se forme en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque par l'action du gaz ammoniac sec sur l'oxychlorure de phosphore, d'après l'équation

$$PO^2Cl^3 + 6AzH^3 = 3AzH^3HCl + PO^2Az^3H^6.$$

Il est bon, pour terminer la réaction, de broyer à plusieurs reprises le produit obtenu et de le traiter à chaud par l'ammoniaque. On lave le produit avec de l'eau qui dissout, le sel ammoniac; il reste une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau.

Ce corps représente du phosphate triammoniacal moins $3H^2O^2$:

$$PO^5(AzH^3HO)^3 - 3H^2O^2 = PO^2Az^3H^6.$$

L'eau ne le transforme pas en phosphate ni à froid, ni à chaud. La chaux iodée ne l'attaque qu'incomplètement ; la potasse fondue le transforme en phosphate ordinaire de potasse et ammoniaque :

$$PO^2Az^3H^6 + 3KOHO = 3AzH^3 + PO^53KO.$$

L'acide sulfurique le décompose à chaud en acide phosphorique et sulfate d'ammoniaque :

$$PO^2Az^3H^6 + 3\,SO^3HO + 6\,HO = PO^53\,HO + 3\,SO^3AzH^3HO.$$

Chauffé à l'abri de l'air, il perd de l'ammoniaque, en se transformant successivement en $PO^2Az^2H^3$ et PO^2Az, d'après les équations :

$$PO^2Az^3H^6 - AzH^3 = PO^2Az^2H^3,$$
$$PO^2Az^3H^6 - 2\,AzH^3 = PO^2Az.$$
(Schiff.) (1)

2° *Amide nitrile de* $PO^5,3\,HO$. — $PO^2Az^2H^3$ (*phosphodiamide, phosphamide* de Gerhardt (2). — Ce corps se forme par l'action de la chaleur sur le corps précédent, ainsi que nous venons de le voir, ou par l'action de l'eau ou des alcalis en présence de l'eau sur le chlorophosphamide, composé chloré que nous étudierons plus loin, et dont la formule est $PCl^3Az^2H^4$:

$$PCl^3Az^2H^4 + 2\,HO = PO^2Az^2H^3 + 3\,HCl.$$

Ce corps représente le phosphate biammoniacal moins $3\,H^2O^2$:

$$PO^5(AzH^3HO)^2(HO) - 3\,H^2O^2 = PO^2Az^2H^3.$$

C'est une poudre blanche insoluble ; la potasse fondue et l'acide sulfurique le transforment, de même que le corps précédent, en acide phosphorique ordinaire et ammoniaque. Chauffé à l'abri de l'air, il se transforme en PO^2Az.

3° *Dinitrile de* $PO^5,3\,HO$, — PAz^2H (*azoture de phosphore, phospham*). — Ce corps a été obtenu par Liebig et Wöhler en faisant agir l'ammoniaque sur le pentachlorure de phosphore. Ils lui avaient assigné la formule PAz^2. Gerhardt a montré que la composition de ce corps répondait à la formule PAz^2H.

L'action de l'ammoniaque sur le pentachlorure de phosphore fournit d'abord, en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorophosphamide $PCl^3Az^2H^4$, d'après l'équation

$$PCl^5 + 4\,AzH^3 = PCl^3Az^2H^4 + 2\,AzH^3HCl.$$

Le chlorophosphamide se décompose ensuite, sous l'action de la chaleur, en phospham et acide chlorhydrique :

$$PCl^3Az^2H^4 = 3\,HCl + PAz^2H.$$

(1) *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CI, p. 299; t. CIII, p. 168; t. CIV, p. 327; et *Zeitschrift für Chemie*, n. s., t. V, p. 609.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., t. XVIII, p. 188.

On fait passer sur du perchlorure de phosphore du gaz ammoniac desséché, jusqu'à refus; il se produit une grande élévation de température et il se dégage de l'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite au rouge pendant un quart d'heure; il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate d'ammoniaque, le phospham reste comme résidu.

On peut aussi faire passer des vapeurs de perchlorure de phosphore sur du chlorhydrate d'ammoniaque chauffé dans un vase; le phospham se forme d'après l'équation

$$2\,AzH^4Cl + PCl^5 = PAzH + 7\,HCl,$$

en même temps que du chlorazoture de phosphore $PAzCl^2$, qui se sublime.

Le phospham se forme encore par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure de phosphore (H. Rose). On peut encore l'obtenir en chauffant du sel ammoniac avec du sulfure de phosphore ou avec du soufre et du phosphore rouge (Pauli) (1).

On peut encore le préparer en faisant tomber de temps en temps des fragments de phosphore sur du chloramidure de mercure légèrement chauffé.

Il paraît se former, dans l'action de la chaleur, sur le sulfotriphosphamide $PS^2Az^3H^6$, composé sulfuré que nous étudierons plus loin :

$$PS^2Az^3H^6 = PAz^2H + AzH^3 + 2\,HS.$$

— Le phospham est une poudre blanche, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il représente le dinitrile de phosphate diammoniacal :

$$PO^5(AzH^4HO)^2(HO) - 4\,H^2O^2 = PAz^2H.$$

Les alcalis le transforment en acide phosphorique et ammoniaque :

$$PAz^2H + 3\,KOHO + 2\,HO = 2\,AzH^3 + PO^5,3\,KO.$$

Le chlore sec, le soufre en vapeur, ne l'attaquent pas.

Au rouge, l'hydrogène le décompose en ammoniaque et phosphore.

L'acide azotique l'oxyde; il détone lorsqu'on le chauffe avec des azotates.

Chauffé avec du zinc, il dégage de l'hydrogène.

4° *Nitrile de* $PO^5,3\,HO$. — PO^4AzH^2 (*acide phosphamique*). — Ce corps se prépare en faisant agir du gaz ammoniac sec sur l'acide phosphorique anhydre :

$$PO^5 + AzH^3 = PO^4AzH^2 + HO.$$

La réaction se produit avec un grand dégagement de chaleur, et l'on obtient

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CI, p. 41.

un produit fondu, blanc jaunâtre, qui contient en outre du phosphamate d'ammoniaque. On le dissout dans l'eau et on le sature par l'ammoniaque, ce qui donne une dissolution de phosphamate d'ammoniaque. On peut mettre en liberté l'acide phosphamique en le précipitant à l'aide d'un sel de chaux à l'état de phosphamate de chaux, traitant ce dernier par l'acide sulfurique, et évaporant sur l'acide sulfuriqne. On obtient ainsi une masse incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il se forme encore, mélangé avec d'autres corps, quand on traite par les alcalis le chlorazoture de phosphore :

$$PAzCl^2 + 4\,HO = PO^4AzH^2 + 2\,HCl.$$

L'acide phosphamique représente le nitrile du phosphate mono-ammoniacal :

$$PO^5(AzH^3HO)(HO)^2 - 2\,H^2O^2 = PO^4AzH^2.$$

En solution aqueuse, il se transforme par l'ébullition en phosphate acide d'ammoniaque $PO^5(AzH^3HO)(HO)^2$.

Chauffé dans un courant de gaz ammoniac sec, l'acide phosphamique se transforme en phospham.

Il forme des sels dont la formule générale est PO^4AzHM.

Le sel d'ammoniaque, $PO^4AzH(AzH^4)$, forme une masse cristalline radiée; solnble dans l'eau ainsi que les autres sels alcalins.

Le sel de chaux, PO^4AzHCa, et les sels alcalins terreux, sont des précipités blancs, anhydres à 100 degrés.

Le sel ferreux, $PO^4AzHFe + 2\,HO$ est un précipité floconneux blanc et cris tallin; l'ammoniaque le dissout avec une coloration pourpre et laisse par évaporation une masse amorphe d'une couleur rouge-rubis et dont la composition répond à la formnle :

$$PO^4Az(AzH^4)Fe.$$

Ce corps peut être regardé comme un sel normal de l'acide phosphamique considéré comme bibasique, ou comme un sel ammonié du même acide considéré comme monobasique.

Le sel de nickel $POAzHNi + 2\,HO$ est un précipité verdâtre.

Le sel de cadmium $POAzHCd + 2\,HO$, un précipité blanc cristallin.

Le sel de cobalt, un précipité vert; le sel de cuivre, un précipité bleu clair; les sels de zinc, de mercure, d'argent, sont des précipités blancs.

Tous ces sels sont solubles dans l'ammoniaque. Les précipités de plomb et de manganèse y sont insolubles (Schiff).

COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE

Nitrile de PO^5HO. — PO^4Az (*phosphomonamide*, *biphosphamide* de Gerhardt. — On l'obtient, ainsi que nous l'avons vu plus haut, par l'action de la chaleur sur le triamide, $PO^2Az^3H^6$, et sur l'amide nitrile, $PO^2Az^2H^3$, de l'acide phosphorique $PO^5,3HO$.

Il reste comme résidu sous la forme d'une masse amorphe blanche, très stable (Schiff).

Il représente le métaphosphate d'ammoniaque moins $2H^2O$:

$$PO^5AzH^3HO - 2H^2O^2 = PO^2Az.$$

COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

Ces corps ont été obtenus par M. Gladstone.

1° *Acide pyrophosphamique*, $P^2O^{12}AzH^5$ (*acide azophosphorique*). — Cet acide s'obtient par l'action de la chaleur sur la solution du composé suivant, l'acide pyrophosphodiamique $P^2O^{10}Az^2H^6$:

$$P^2O^{10}Az^2H^6 + H^2O^2 = P^2O^{12}Az^2H^5 + AzH^3.$$

On en constate aussi la présence dans les solutions anciennes de ce dernier. Il se précipite en combinaison avec les peroxydes de fer et de cuivre, lorsqu'on chauffe une solution d'un pyrophosphodiamate alcalin avec une solution acide d'un sel ferrique ou cuivrique ; le pyrophosphamate métallique est insoluble dans la liqueur acide.

Il se forme aussi par la décomposition du tétraphosphamide.

On obtient aussi, en ajoutant à une solution d'acide pyrophosphorique saturée par l'ammoniaque, une quantité équivalente de baryte, un précipité présentant les caractères d'un pyrophosphamate, c'est-à-dire noircissant sous l'influence de la chaleur, en perdant de l'ammoniaque et donnant un sublimé blanc (il ne faut pas employer un excès de baryte, car on n'obtiendrait ainsi que du pyrophosphate). Le précipité renferme $P^2O^{12}AzH^2Ba^3$.

On obtient des résultats analogues en remplaçant la baryte par de l'acétate de plomb ou du chlorure ferrique.

La modification insoluble de pyrophosphate de fer préparée en présence de beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque donne les réactions des pyrophosphamates ; il en est de même du pyrophosphate de fer dissous dans l'ammoniaque et reprécipité par l'acide sulfurique étendu. Ce précipité renferme 4,13 p. 100 d'azote. Le sel de cuivre donne un résultat analogue.

Le pyrophosphate de fer soluble, dissous dans l'acide sulfurique, donne, avec l'ammoniaque, un précipité qui renferme 3,14 p. 100 d'azote.

La combinaison azotée, qui est ainsi précipitée, n'est pas du pyrophosphamate ordinaire, car le précipité est soluble dans un excès de pyrophosphate de soude ; l'acide sulfurique étendu le décompose, et il est un peu soluble dans l'eau. Il serait possible que ce précipité fût une combinaison analogue au pyrophosphamate, mais correspondant au pyrophosphate de fer soluble.

Le précipité obtenu par l'addition d'une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque à la dissolution de la combinaison ferrique renferme la quantité d'azote correspondant au pyrophosphamate, mais l'analyse ne peut pas décider s'il est formé par un pyrophosphamate hydraté $P^2O^{12}AzH^2Fe^3,2HO$, ou par un pyrophosphate de fer et d'ammoniaque $P^2O^{14}Fe^3(AzH^4)$.

L'acide pyrophosphamique représente l'amide du pyrophosphate de soude $P^2O^{10}(HO)^3(AzH^3HO)$:

$$P^2O^{10}(HO)^3(AzH^3HO) - H^2O^2 = P^2O^{12}AzH^5.$$

Il joue, conformément à la théorie, le rôle d'un acide tribasique. Les pyrophosphamates sont insolubles dans les acides étendus, sauf les sels alcalins. Chauffés, ils noircissent, perdent de l'ammoniaque et donnent un sublimé blanc.

2° *Acide pyrophosphodiamique*, $P^2O^{10}Az^2H^6$ (*acide diazophosphorique*). — Cet acide se forme par l'action des alcalis ou de l'ammoniaque sur le chlorophosphure d'azote :

$$2\,PAzCl^2 + 10\,HO = P^2O^{10}Az^2H^6 + 4\,HCl.$$

Il se forme ainsi probablement des composés chlorés décomposables par l'eau. Exemple :

$$2\,PO^2AzH^2Cl^2 + 6\,HO = 4\,HCl + P^2O^{10}Az^2H^6.$$

On l'obtient en plus grande quantité par deux autres procédés :

1° En faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide phosphorique anhydre :

$$2\,PO^5 + 2\,AzH^3 = P^2O^{10}Az^2H^6.$$

Dans cette réaction, signalée par M. Schiff, on obtiendrait une substance blanche soluble dans l'eau et dont la solution renferme, d'après M. Gladstone, de l'acide pyrophosphodiamique en abondance.

2° En traitant l'oxychlorure de phosphore par le gaz ammoniac et le produit obtenu par l'eau :

$$2\,PCl^3O^2 + 2\,AzH^3 + 6\,HO = P^2O^{10}Az^2H^6 + 6\,HCl.$$

Si l'on arrête le courant d'ammoniaque dès que l'oxychlorure est converti en une substance blanche solide, et qu'on ajoute de l'eau, on obtient une solution qui renferme de l'acide chlorhydrique et de l'acide pyrophosphodiamique

neutralisés en partie par l'ammoniaque, et avec laquelle on peut obtenir des sels métalliques, par double décomposition, après l'avoir neutralisée exactement.

L'acide pyrophosphodiamique se forme aussi par l'action du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore sur l'ammoniaque en solution concentrée et refroidie ; avec le perchlorure, la réaction est représentée par l'équation

$$2PCl^5 + 2AzH^3 + 10HO = P^2O^{10}Az^2H^6 + 10HCl.$$

Si l'ammoniaque était étendue, on n'obtiendrait que du phosphate et du chlorhydrate d'ammoniaque.

En même temps que l'acide pyrophosphodiamique, il se forme de l'acide pyrophosphotriamique et des tétraphosphamides.

Il se forme encore lorsqu'on fait bouillir le phosphodiamide avec les acides :

$$2PO^2Az^2H^3 + 2SO^3HO + 6HO = P^2O^{10}Az^2H^6 + 2SO^3AzH^3HO;$$

de même avec l'acide pyrophosphotriamique :

$$P^2O^8Az^3H^7 + HCl + 2HO = P^2O^{10}Az^2H^6 + AzH^4Cl.$$

Enfin, l'acide triamidé, chauffé à 250 degrés, puis repris par l'eau, donne aussi l'acide diamidé :

Ce corps représente l'amide correspondant au pyrophosphate d'ammoniaque $P^2O^{10}(HO)^2(AzH^3HO)^2$:

$$P^2O^{10}(HO)^2(AzH^3HO)^2 - 2H^2O^2 = P^2O^{10}Az^2H^6.$$

Conformément à la théorie, il joue le rôle d'un acide bibasique. Ses sels ont pour formule $P^2O^{10}Az^2H^4M^2$.

L'acide pyrophosphodiamique est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution, neutralisée exactement avec l'ammoniaque, donne avec les sels de zinc et de baryum un précipité gélatineux, $P^2O^{10}Az^2H^4Ba^2$ ou Zn^2 ; avec les sels d'argent, un précipité blanc $P^2O^{10}Az^2H^4Ag^2$.

Les sels de peroxyde de fer, de chrome, d'alumine, de magnésie, ne sont pas précipités ; ceux de cadmium, manganèse, cobalt, cuivre, nickel, donnent des précipités solubles dans l'ammoniaque et dans les acides.

La solution de l'acide pyrophosphodiamique, fortement acidulée, donne à l'ébullition, avec quelques gouttes d'un sel de fer, un précipité floconneux blanc, qu'on pourrait confondre avec le pyrophosphate de fer insoluble ; mais, tandis que ce dernier, une fois desséché, est fusible, le pyrophosphamate de fer ne fond pas, mais noircit quand on le chauffe, en dégageant de l'ammoniaque et donnant un sublimé blanc soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dont la solution aqueuse donne avec l'azotate d'argent un précipité brun noir semblable à celui que donne l'acide phosphoreux.

3° *Acide pyrophosphotriamique*, $P^2O^8Az^3H^7$. — Le meilleur moyen de le

préparer consiste à saturer d'ammoniaque l'oxychlorure de phosphore sans s'inquiéter de l'élévation de température considérable qui se produit, de chauffer le produit vers 220 degrés, et de le faire bouillir ensuite pendant une minute avec de l'eau. Pendant cette dernière opération, toute la portion insoluble se transforme en acide pyrophosphotriamique. L'opération peut être représentée par l'équation

$$2PO^2Cl^3 + 9AzH^3 + 4HO = P^2O^8Az^3H^7 + 6AzH^4Cl.$$

La perte, par suite de la formation d'autres produits, est très faible.

Cet acide représente l'amide correspondant au pyrophosphate d'ammoniaque $P^2O^{10}(HO)(AzH^3HO)^3$:

$$P^2O^{10}(HO)(AzH^3HO)^3 - 3H^2O^2 = P^2O^8Az^3H^7.$$

Il est peu soluble ; une ébullition prolongée le transforme en acide pyrophosphotriamique : la transformation est plus rapide en présence des acides.

Il joue le rôle d'un acide monobasique, suivant la théorie, et forme, avec la potasse et l'ammoniaque, des sels ayant pour formules

$$P^2O^8Az^3H^6K, \qquad P^2O^8Az^3H^6(AzH^4).$$

Ces sels sont peu solubles.

L'acide pyrophosphotriamique forme de même des sels de baryte, de plomb, de fer, d'argent, qui sont monobasiques et qui ont une composition analogue.

Il peut aussi former des sels basiques.

C'est ainsi qu'il forme des sels de baryte, de plomb, de cuivre, de cobalt bibasiques, des sels de plomb et d'argent tribasiques,, des sels de mercure et de platine tétrabasiques.

TÉTRAPHOSPHAMIDES

Lorsqu'on sature, à une basse température, de l'oxychlorure de phosphore par du gaz ammoniac, et que l'on reprend par l'eau, la masse se dissout en laissant un résidu d'acide pyrophosphotriamique. La solution aqueuse renferme plusieurs produits. L'alcool en précipite, soit un liquide glutineux, soit un précipité solide et léger, soit un composé floconneux et visqueux qui est sans doute un mélange des deux.

Le précipité liquide, purifié par redissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool, puis séché dans le vide, a une composition répondant à la formule

$$P^4O^{22}Az^5H^{17}.$$

Ce corps se combine à l'ammoniaque en formant un sel soluble dans l'eau,

insoluble dans l'alcool, et régénérant la substance primitive par l'action des acides étendus. La solution aqueuse de cette dernière donne, avec les solutions métalliques, des précipités de composition variable.

M. Gladstone considère cette substance comme le sel ammoniacal d'un acide *tétraphosphodiamique;* sa formule pourrait alors s'écrire :

$$P^4O^{22}Az^2H^5(AzH^4)^3.$$

La formule de l'acide dont il dériverait serait $P^4O^{22}Az^2H^8$. On pourrait le considérer comme un amide nitrile correspondant à un pyrophosphate $P^4O^{20}(AzH^3HO)^2(HO)^6$:

$$P^4O^{20}(AzH^3HO)^2(HO)^6 - 3H^2O^2 = P^4O^{22}Az^2H^8.$$

Il serait plus naturel de considérer le corps primitif $P^4O^{22}Az^5H^{17}$ comme étant non un sel ammoniacal, mais l'amide normal correspondant à un phosphate d'ammoniaque $P^4O^{20}(AzH^3HO)^5(HO)^7$:

$$P^4O^{20}(AzH^3HO)^5(HO)^7 - 5H^2O^2 = P^4O^{22}Az^5H^{17}.$$

Cette interprétation est plus conforme à la manière dont le composé ammoniacal de ce corps se comporte sous l'action des acides étendus.

Quant au précipité floconneux, redissous dans l'eau, et traité par un acide minéral, puis reprécipité par l'alcool, il devient, après plusieurs traitements semblables, peu soluble dans l'eau. Sa composition répond alors à la formule :

$$P^4O^{18}Az^4H^{10}.$$

On peut le considérer comme le nitrile amide d'un pyrophosphate $P^4O^{20}(AzH^4O)^4(HO)^4$:

$$P^4O^{20}(AzH^4O)^4(HO)^4 - 5H^2O^2 = P^4O^{18}Az^4H^{10},$$

ou d'un phosphate $P^4O^{20}(AzH^4O)^4(HO)^8$:

$$P^4O^{20}(AzH^4O)^4(HO)^8 - 7H^2O^2 = P^4O^{18}Az^4H^{10}.$$

On obtient aussi le même acide tétraphosphotétramique par l'action des acides ou des alcalis sur la combinaison liquide précédente, ou par une ébullition prolongée de cette dernière avec de l'eau :

$$P^4O^{22}Az^5H^{17} = P^4O^{18}Az^4H^{10} + 4HO + AzH^3.$$

Il se forme en même temps de l'acide pyrophosphodiamique et d'autres composés.

L'acide tétraphosphotétramique forme avec l'ammoniaque un sel solide qui, abandonné dans le vide, perd toute son ammoniaque. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la solution concentrée de l'acide, on obtient un précipité cristallin qu'un excès d'ammoniaque redissout.

Il paraît former deux sels d'argent ayant pour formules

$$P^4O^{18}Az^4H^4Ag^6 \quad \text{et} \quad P^4O^{18}Az^4H^8Ag^2.$$

— Enfin, lorsqu'on sature très rapidement l'oxychlorure de phosphore par le gaz ammoniac, de manière que la masse s'échauffe beaucoup, on obtient comme résidu un composé blanc, insoluble, qui n'est pas de l'acide pyrophosphotriamique, mais un acide tétraphosphoré, que l'on purifie en le maintenant quelque temps à 200 degrés ; en reprenant la masse par l'eau, il ne se dissout que peu de composés solubles, et il reste comme résidu un corps insoluble qui a une composition répondant à la formule

$$P^4O^{14}Az^5H^9.$$

M. Gladstone suppose que l'on ne peut pas considérer ce corps comme un amide proprement dit (1), et le nomme acide *tétrasphospho-pentazotique.* Rien n'est cependant plus facile que de le faire rentrer dans la théorie des composés amidés précédents. On peut en effet considérer ce corps comme un amide nitrile d'un pyrophosphate $P^4O^{20}(AzH^4O)^5(HO)^3$:

$$P^4O^{20}(AzH^4O)^5(HO)^3 - 7\,H^2O^2 = P^4O^{14}Az^5H^9,$$

ou du phosphate $P^4O^{20}(AzH^4O)^5(HO)^7$:

$$P^4O^{20}(AzH^4O)^5(HO)^7 - 9\,H^2O^2 = P^4O^{14}Az^5H^9.$$

Cet acide est instable ; quoique insoluble dans l'eau, il se transforme au contact de cette dernière en amides pyrophosphoriques sans que son aspect en soit modifié. Cette transformation peut être représentée par l'équation

$$P^4O^{14}Az^5H^9 + 4\,HO = P^2O^8Az^3H^7 + P^2O^{10}Az^2H^6,$$

$$P^4O^{14}Az^5H^9 + 6\,HO = P^2O^8Az^3H^7 + P^2O^{12}AzH^5 + AzH^3.$$

Elle s'effectue lentement à la température ordinaire.

Les sels de cet acide sont peu ou point solubles. Le sel ammoniacal a pour formule $P^4O^{14}Az^5H^8(AzH^4)$. Le sel de potasse est insoluble ; il a une com-

(1) Parce qu'il ne contient pas 2 atomes d'hydrogène pour 1 d'azote.

position répondant à la formule $P^4O^{14}Az^5H^8K$. Le sel de cuivre et de plomb ne paraît pas avoir une composition constante. L'acide libre donne avec le nitrate d'argent un précipité brun jaunâtre, qui a pour formule $P^4O^{14}Az^4H^4Ag^2$. M. Gladstone admet que dans ce corps 1 équivalent d'ammonium est remplacé par 1 équivalent d'argent. Il serait alors formé d'après l'équation

$$P^4O^{14}Az^5H^9 + 2\,AgOAzO^5 = AzH^4O,AzO^5 + AzO^5HO + P^4O^{14}Az^4H^4Ag^2.$$

Sa composition est du reste variable.

COMPOSÉS SULFOAMIDÉS

1° *Sulfophosphotriamide*, $PS^2Az^3H^6$. — Ce corps se prépare en faisant agir l'ammoniaque sur le sulfochlorure de phosphore PS^2Cl^3, réaction analogue à celle qui fournit le phosphotriamide $PO^2Az^3H^6$; le gaz est absorbé avec élévation de température, et il se produit une réaction représentée par l'équation

$$PS^2Cl^3 + 6\,AzH^3 = 3\,AzH^3HCl + PS^2Az^3H^6.$$

C'est une masse blanc jaunâtre, amorphe, d'une densité 1,7, décomposable par l'eau avec production lente d'hydrogène sulfuré, peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Il donne à 200 degrés du sulfhydrate d'ammoniaque (Chevrier) (1).

De même que le phosphotriamide dérive du phosphate triammoniacal par élimination de $3\,H^2O^2$, de même ce corps représente un amide dérivé du sulfoxyphosphate d'ammoniaque par élimination de $3\,H^2O^2$:

$$PS^2O^3(AzH^3HO)^3 - 3\,H^2O^2 = PS^2Az^3H^6.$$

2° *Acide thiophosphodiamique*, $PS^2O^2Az^2H^5$. — Ce corps représente l'amide du sulfoxyphosphate diammoniacal $PS^2O^3(AzH^4O)^2(HO)$:

$$PS^2O^3(AzH^4O)^2(HO) - 2\,H^2O^2 = PS^2O^2Az^2H^5.$$

On le prépare en traitant par l'eau le produit solide obtenu par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur le chlorosulfure de phosphore. Sa formation peut être représentée par l'équation

$$PS^2Cl^3 + 2\,AzH^3 + 2\,HO = PS^2O^2Az^2H^5 + 3\,HCl.$$

Cet acide joue le rôle d'un acide monobasique, conformément à la théorie. Il n'a pas été obtenu à l'état de liberté. Sa solution, neutralisée par un alcali, donne

(1) *Compt. rend.*, t. LXVI, p. 748.

des précipités avec les solutions des sels métalliques. Il forme ainsi un sel de zinc, $PS^2O^2AzH^4Zn$, précipité blanc, floconneux, soluble dans les acides étendus et dans l'ammoniaque; un sel de cuivre, précipité insoluble dans les acides étendus, soluble dans les cyanures alcalins. Les sels d'argent et de plomb sont blancs.

L'acide thiophosphodiamique ne précipite pas les sels ferriques et les sels ferreux, non plus que les sels terreux et alcalino-terreux (Gladstone et Holmes) (1).

3° *Acide thiophosphamique*, $PS^2O^4AzH^4$. — Ce corps représente l'amide du sulfoxyphosphate mono-ammoniacal $PS^2O^3(AzH^4O)(HO)^2$:

$$PS^2O^3(AzH^4O)(HO)^2 - H^2O^2 = PS^2O^4AzH^4.$$

Il joue, ainsi qu'on peut le prévoir, le rôle d'un acide bibasique. On l'obtient en faisant agir sur le chlorosulfure de phosphore une solution concentrée d'ammoniaque; sa formation peut être représentée par l'équation

$$PS^2Cl^3 = AzH^3 + 4\,HO = PS^2O^4AzH^4 + 3\,HCl.$$

Sa solution neutralisée donne avec les sels de cadmium et de plomb des précipités qui ont pour formules :

$$PS^2O^4AzH^2Cd^2, \qquad PS^2O^4AzH^2Pb^2.$$

Il ne précipite pas les sels de fer, de nickel, de cobalt, non plus que les sels terreux et alcalino-terreux.

Ce corps a la même formule qu'un sulfoxymétaphosphate d'ammoniaque $PS^2O^3(AzH^4O)$; mais il en diffère par sa nature acide.

§ 76. — COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE PHOSPHOREUX

L'existence de ces corps n'est pas certaine. Quand on soumet le trichlorure de phosphore à l'action de l'ammoniaque, ce corps en absorbe environ 5 équivalents, avec une grande élévation de température, et l'on obtient une masse blanche qui, traitée par l'eau bouillante, se transforme en chlorhydrate et phosphite d'ammoniaque, et, calcinée à l'abri de l'air, dégage des vapeurs de sel ammoniac, de l'ammoniaque, en laissant un résidu blanc jaunâtre.

Il est probable qu'il se forme, par l'action de l'ammoniaque sur le trichlorure de phosphore, le composé PAz^2H^3, d'après l'équation :

$$PCl^3 + 5\,AzH^3 = 3\,AzH^4Cl + PAz^2H^3.$$

Le composé PAz^2H^3 peut être regardé comme l'amide nitrile correspondant

(1) *Journal of the Chem. Soc.*, 2e sér., t. III, p. 1.

au phosphite diammoniacal $PO^4H(AzH^4O)^2$:

$$PO^4H(AzH^4O)^2 - 3H^2O^2 = PAz^2H^3.$$

Le résidu obtenu par l'action de la chaleur contient probablement de l'azoture de phosphore PAz, formé d'après l'équation

$$PAz^2H^3 = PAz + AzH^3.$$

SULFOSELS AMMONIACAUX

Le sulfhydrate d'ammoniaque AzH^4S (sulfure d'ammonium) s'unit aux sulfures acides pour former des sulfosels ammoniacaux ou des corps sulfoamidés.

§ 77. — SULFOCARBONATE D'AMMONIAQUE, $C^2S^4,2(AzH^3HS)$

Ce sel se forme en solution par l'action du sulfure de carbone sur le sulfhydrate d'ammoniaque :

$$C^2S^4 + 2(AzH^3HS) = C^2S^4,2AzH^3HS.$$

Il se forme encore par l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque en solution aqueuse, en même temps que du sulfocyanate :

$$2C^2S^4 + 4AzH^3 = C^2S^4,2(AzH^3HS) + C^2AzHS^2,AzH^3.$$

La solution de ce sel a une couleur jaune orange. Chauffé vers 90 à 100 degrés, elle dégage de l'hydrogène sulfuré, et le sel se transforme en sulfocyanate :

$$C^2S^4,2(AzH^3HS) = C^2AzHS^2,AzH^3 + 4HS.$$

§ 78. — COMPOSÉS AMIDÉS DU SULFURE DE CARBONE

Nous venons de voir que le sulfure de carbone forme avec le sulfhydrate d'ammoniaque un sel

$$C^2S^4, 2AzH^4S,$$

dérivé de l'acide sulfocarbonique :

$$C^2S^4,2HS.$$

De même que pour l'acide carbonique, qui forme avec l'ammoniaque un bicarbonate acide de formule C^2O^4,HO,AzH^3HO, on peut concevoir un sel acide formé par l'acide sulfocarbonique et le sulfhydrate d'ammoniaque, sel acide ayant pour formule

$$C^2S^4,HS,AzH^3HS.$$

Ces deux sulfosels, le sel neutre et le sel acide, peuvent former des amides analogues aux amides du carbonate neutre et du bicarbonate d'ammoniaque, par l'élimination de $2H^2S^2$ pour le premier, et de H^2S^2 pour le second.

Le premier de ces deux composés est le sulfocarbamide

$$C^2S^4,2AzH^3HS - 2H^2S^2 = C^2S^2Az^2H^4.$$

C'est la sulfo-urée, corps que l'on peut regarder comme formé par la substitution du soufre à l'oxygène dans l'urée, et que l'on étudiera en même temps que ce dernier.

Au sel acide correspond un acide qui joue en même temps le rôle d'un acide monobasique : c'est l'acide sulfocarbamique

$$C^2S^4HS,AzH^3HS - H^2S^2 + C^2S^4AzH^3,$$

et qui forme des sels de formule $C^2S^4AzH^2M$.

1° *Acide sulfocarbamique*, $C^2S^4AzH^3$. — Tandis que l'acide carbamique n'est pas connu à l'état de liberté, on a pu isoler l'acide sulfocarbamique.

Pour le préparer, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse concentrée et refroidie de sulfocarbamate d'ammoniaque ; l'acide cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther (Mulder) (1).

Son odeur rappelle celle de l'hydrogène sulfuré.

Il est peu stable et se dédouhle spontanément en hydrogène sulfuré et acide sulfocyanique :

$$C^2S^4AzH^3 = 2HS + C^2AzS^2H.$$

En présence de l'eau, on obtient la même décomposition ; mais une partie de l'acide sulfocarbamique donne de l'acide cyanique d'après l'équation

$$C^2S^4AzH^3 + 2HO = 4HS + C^2O^2AzH,$$

ou plutôt les produits de décomposition de ce corps, acide carbonique et ammoniaque :

$$C^2S^4AzH^3 + 4HO = 4HS + C^2O^4 + AzH^3,$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 178.

et l'ammoniaque forme avec l'acide sulfocyanique, produit d'autre part, du sulfocyanate d'ammoniaque qui reste comme résidu après l'évaporation de la liqueur.

Chauffé en solution alcoolique vers 50 à 60 degrés, il se décompose en sulfure de carbone et ammoniaque :

$$C^2S^4AzH^3 = C^2S^4 + AzH^3,$$

et l'ammoniaque produite se combine à une autre portion de l'acide sulfamique en produisant du sulfocarbonate d'ammoniaque :

$$C^2S^4AzH^3 + AzH^3 = C^2S^4AzH^2(AzH^4).$$

— L'acide sulfocarbamique a une réaction acide au tournesol ; il attaque les carbonates avec effervescence. Ces sels se décomposent facilement, surtout à chaud et en présence des alcalis, en hydrogène sulfuré, acide sulfocyanique et sulfure métallique :

$$C^2S^4AzH^2M = C^2S^2AzH + HS + MS.$$

2° *Sulfocarbamate d'ammoniaque*, $C^2S^4AzH^2(AzH^4)$. — On l'obtient dans la décomposition du sulfocarbonate d'ammoniaque :

$$C^2S^4,2AzH^4S = 2HS + C^2S^4,2AzH^3,$$

et l'on peut le préparer en se fondant sur cette décomposition. On laisse pendant trente à quarante heures le sulfocarbonate avec de l'alcool dans un flacon bien bouché. Au bout de ce temps, la transformation est complète.

Il est plus simple de le préparer en faisant réagir directement l'ammoniaque sur le sulfure de carbone :

$$C^2S^4 + 2AzH^3 = C^2S^4,2AzH^3.$$

On fait passer dans 600 parties d'alcool à 95 centièmes le gaz provenant de la décomposition de 150 parties de chlorhydrate d'ammoniaque par 300 parties de chaux vive, et l'on ajoute ensuite 96 parties de sulfure de carbone. Le sulfocarbamate d'ammoniaque se dépose bientôt en cristaux peu colorés (Mulder).

Il cristallise en prismes allongés, d'une couleur jaune-citron, possédant une légère odeur de sulfhydrate d'ammoniaque. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. Exposé à l'air, il tombe en déliquescence, et le liquide trouble résultant contient principalement du sulfhydrate d'ammoniaque.

Une solution de ce sel possédant à 10 degrés une densité de 1,091 a un indice de réfraction égal à 1,4171 pour la raie A, et 1,4254 pour la raie D (Gladstone).

Le chlore, le brome, l'iode en solution aqueuse, les sels ferriques additionnés d'un excès d'acide chlorhydrique, le transforment en un corps dont la compo-

sition peut être représentée par la formule $C^2S^4AzH^2$, et formé d'après l'équation

$$C^2S^4,Az^2H^6 + Cl = AzH^4Cl + C^2S^4AzH^2.$$

Nous étudierons plus loin ce composé.

3° *Sulfocarbamates métalliques.* — Les sulfocarbamates métalliques sont insolubles. On les prépare facilement par double décomposition avec les sels métalliques et le sulfocarbamate d'ammoniaque. On obtient ainsi : le sulfocarbamate de zinc $C^2S^4AzH^2Zn$, précipité blanc ; le sulfocarbamate de cuivre $C^2S^4AzH^2Cu$, précipité jaune ; le sulfocarbamate de plomb $C^2S^4AzH^2Pb$, précipité blanc floconneux, devenant rouge par la dessiccation.

4° *Sulfocyano-sulfhydrate d'ammoniaque*, $C^2S^3Az^2H^5$ (*sulfure ammoniothiuramique, anhydrosulfide thiosulfocarbamique*). — Nous avons vu que l'on obtient du sulfocarbamate d'ammoniaque, soit par la décomposition spontanée du sulfocarbonate d'ammoniaque, soit par l'action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone.

Cependant, par ces deux procédés, Zeise (1) avait obtenu un corps auquel il avait attribué une composition différente répondant à la formule $C^2S^3Az^2H^5$, et différant par HS de la composition du sulfocarbamate :

$$C^2S^3Az^2H^5 = C^2S^4Az^2H^6 - HS.$$

Il regarda ce corps comme le sel ammoniacal d'un acide *sulfocyano-sulfhydrique :*

$$C^2S^2AzH + HS.$$

Peut-être le composé obtenu par Zeise n'était-il autre chose que du sulfocarbamate d'ammoniaque dont la formation dans ces conditions a été mise hors de doute par plusieurs travaux.

Peut-être cependant avait-il bien réellement la composition qu'il lui a assignée.

MM. Hlasiwetz et Kachler (2) ont en effet obtenu, depuis, un corps ayant la même composition et formé précisément dans l'action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone, mais seulement dans des conditions spéciales, en présence du camphre ou d'autres corps, par exemple le phénol, qui n'entrent pas dans la réaction, et n'agissent probablement qu'en diminuant la solubilité du corps produit et en déterminant sa cristallisation.

Dans des cols droits, bouchés à l'émeri, on dissout 2 grammes de camphre dans 20 grammes de sulfure de carbone, et l'on ajoute 40 grammes d'ammo-

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XLVIII, p. 95.
(2) *Ibid.*, t. CLXVI, p. 137.

niaque ordinaire ; après avoir bien agité, on abandonne les flacons dans un endroit frais. Il se dépose au bout de quelques heures des cristaux grenus et brillants. On décante les deux couches liquides, en ayant soin que la couche supérieure, ammoniacale, n'arrive pas en contact avec les cristaux, qu'elle dissoudrait. On laisse sécher ces cristaux jusqu'à ce qu'ils soient à peu près incolores (1).

Ils sont solubles dans l'eau. La solution, évaporée sur de la chaux, fournit des prismes volumineux, incolores, appartenant au type clinorhombique. Leur composition répond à la formule $C^2S^3Az^2H^5$. Il se forme d'après l'équation

$$2\,AzH^3 + 2\,CS^2 = C^2S^3Az^2H^5 + HS.$$

Il est très instable et se colore peu à l'air; le corps ainsi altéré laisse un résidu de soufre en se dissolvant dans l'eau.

Sa solution chauffée avec l'acide chlorhydrique dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se forme de l'acide sulfocyanique, d'après l'équation

$$C^2S^3Az^2H^5 + HCl = C^2S^2AzH + SH + AzH^3HCl.$$

Avec la potasse, il y a dégagement d'ammoniaque.

L'acide azotique l'oxyde vivement.

Les sels d'argent et de plomb donnent des précipités jaunes qui noircissent rapidement. Le sulfate de cuivre donne un précipité jaune-serin, stable et ayant pour composition C^2S^3AzHCu; l'hydrogène sulfuré n'en précipite pas le cuivre.

La solution aqueuse, additionnée d'acide chlorhydrique, est oxydée par le chlorure ferrique ; il se produit une coloration rouge due à l'acide sulfocyanique formé, qui n'est persistante que lorsque tout le corps est transformé. Il se sépare des lamelles brillantes du composé $C^2S^4AzH^2$, que nous étudierons plus loin; la réaction peut être représentée par l'équation

$$2\,C^2S^3Az^2H^5 + Fe^2Cl^3 = C^2S^4AzH^2 + C^2S^2Az(AzH^4) + AzH^3HCl + 2\,FeCl.$$

— Nous avons vu que Zeise considère ce composé comme le sel ammoniacal d'un acide sulfocyano-sulfhydrique $C^2S^2AzH + HS$. MM. Hlasiwetz et Kachler ont proposé de le regarder comme un *sulfure ammonio-thiuramique :*

$$[AzH(AzH^4)C^2S^2]^2S^2,$$

(1) Voici le procédé de préparation employé par Zeise. On ajoute à 100 parties d'alcool absolu saturé à 10 degrés de gaz ammoniac desséché, 16 parties de sulfure de carbone dissous dans 40 parties d'alcool absolu, et l'on abandonne le mélange à 15 degrés pendant une heure et demie dans un flacon bien bouché. On filtre alors rapidement le liquide pour séparer les premiers cristaux déposés (contenant un mélange de sulfocarbonate et du composé en question), et l'on abandonne de nouveau le liquide dans un flacon bien bouché, d'abord à 15 degrés, et plus tard entre zéro et 8 degrés. Au bout de trente heures environ, on jette le tout sur un filtre, on lave les cristaux à l'alcool glacé, puis à l'éther pur, et on les exprime rapidement dans du papier buvard.

et son dérivé cuivrique comme un *sulfure cupro-thiuramique* :

$$[AzHCuC^2S^2]^2S^2,$$

désignant sous le nom de *thiuram* le groupe $AzH^2C^2S^2$ (1).

La formule de ce corps est celle du sulfocyanate d'ammoniaque combiné à 1 équivalent d'acide sulfhydrique :

$$C^2S^2Az(AzH^4) + HS.$$

5° L'oxydation de l'acide sulfocarbamique, ou plutôt du sulfocarbamate d'ammoniaque, par le chlore, le brome, l'iode, ou par les sels ferriques en présence de l'acide chlorhydrique, ou celle du corps précédent par le perchlorure de fer acide, donne, ainsi que nous l'avons vu, un nouveau composé qui peut être considéré comme de l'acide sulfocarbamique dont on a enlevé 1 équivalent d'hydrogène ; sa composition répond à la formule $C^2S^4AzH^2$ ou $C^4S^8Az^2H^4$. Il est formé d'après les équations :

$$\underset{\text{Sulfocarbamate d'ammoniaque.}}{C^2S^4Az^2H^6} + Cl = AzH^4Cl + C^2S^4AzH^2,$$

et

$$2\underset{\text{Sulfocyano-sulfhydrate d'ammoniaque.}}{C^2S^3Az^2H^5} + Fe^2Cl^3 = 2FeCl + AzH^3HCl + \underset{\text{Sulfocyanate d'ammoniaque.}}{C^2S^2Az(AzH^4)} + C^2S^4AzH^2.$$

On l'a désigné sous les noms de *disulfure sulfocarbamique*, *hydranzothine*, ou de *disulfure de thiuram* $(AzH^2C^2S^2)^2S^4$.

On prépare ce corps en dissolvant le sulfocarbamate d'ammoniaque dans 5 à 6 parties d'eau, et l'on ajoute de l'eau de chlore par petites portions successives. Il se forme un précipité blanc floconneux et cristallin, qu'on lave à l'eau froide et qu'on dessèche dans le vide. Un excès de chlore le décompose.

On peut aussi le préparer en versant une solution de perchlorure de fer dans une solution aqueuse de sulfocarbonate d'ammoniaque, additionnée d'un grand excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

Il cristallise en lamelles incolores, nacrées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant ; les solutions ont une réaction acide.

L'eau bouillante le décompose, en le dédoublant, en sulfure de carbone, soufre et sulfocyanate d'ammoniaque, d'après l'équation :

$$C^4S^8Az^2H^4 = C^2S^4 + S^2 + C^2S^2Az(AzH^4).$$

(1) L'acide sulfocarbamique serait le sulfhydrate thiuramique :

$$AzH^2C^2S^2HS^2.$$

Nous ne voyons guère d'avantage à l'emploi de telles nomenclatures, qui ont par contre un grave inconvénient : c'est de tendre à rendre illisibles les mémoires de chimie.

La potasse, l'oxyde de plomb, le décomposent de même. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus ne l'altèrent pas sensiblement à froid.

Le corps sec, soumis à l'action de la chaleur, donne du sulfure de carbone, de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate et du sulfocarbonate d'ammoniaque, en laissant un faible résidu noir.

6° *Oxysulfocarbamate d'ammoniaque*, $C^2O^2S^2AzH^2(AzH^4)$. — M. Berthelot a obtenu, en faisant agir l'ammoniaque sur l'oxysulfure de carbone, un composé analogue au sulfocarbamate d'ammoniaque, mais dans lequel 2 équivalents de soufre sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène.

On peut préparer cette combinaison en dirigeant un courant d'oxysulfure de carbone dans une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu; quand la saturation est atteinte, la solution se prend en une bouillie cristalline.

Les cristaux, lavés à l'éther, jaunissent rapidement à l'air; ils sont très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; leur composition répond à la formule $C^2O^2S^2Az^2H^6$.

Les acides en séparent de l'oxysulfure de carbone. Chauffé à 100 degrés avec de l'eau, ce corps se décompose en sulfhydrate et en carbonate d'ammoniaque, sans donner trace de sulfocyanate. Chauffé entre 130 et 140 degrés, il se transforme en urée :

$$C^2O^2S^2Az^2H^6 = C^2O^2Az^2H^4 = 2\,HS,$$

comme le carbamate d'ammoniaque (Kretzschmar) (1).

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR DIVERS COMPOSÉS

§ 79. — CHLORURE DE SOUFRE ET AMMONIAQUE

L'ammoniaque forme, d'après Soubeiran, avec le chlorure de soufre SCl deux composés dont les formules sont :

$$SClAzH^3, \qquad SCl,2\,AzH^3 (2).$$

Le premier a été découvert par Martens. Soubeiran a fait une étude approfondie des deux composés (3).

1° *Chlorure de soufre biammoniacal.* — L'action du chlorure de soufre sur l'ammoniaque est des plus vives. Soubeiran a préparé le composé biammoniacal

(1) *Journal für prakt. Chem.*, t. VII, p. 474.

(2) L'existence de ces deux corps serait un argument en faveur de l'existence du chlorure de soufre SCl.

(3) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXVII, p. 71.

en remplissant de gaz ammoniac sec un récipient d'une capacité de 20 à 25 litres, et en y introduisant des godets contenant quelques gouttes de chlorure de soufre SCl, saturé de chlore; on voit immédiatement se former des vapeurs extrêmement épaisses qui remplissent le vase. Quand ces vapeurs se sont déposées en grande partie, on recommence plusieurs fois l'opération. Les parois et surtout le fond du récipient sont alors remplis d'un dépôt floconneux et très léger, d'une couleur jaunâtre sale. On referme le récipient en le recouvrant d'une lame de verre lutée ; au bout de vingt-quatre heures, le dépôt a pris une couleur d'un jaune pur. On débouche le vase, on chasse le gaz ammoniac par un courant d'air, et l'on en retire la matière jaune, que l'on étale en couches minces à l'air, où elle perd en quelques moments son odeur ammoniacale.

Il faut avoir soin que la matière ne s'échauffe pas, sans quoi il y aurait de l'azote et du soufre mis en liberté. Il faut aussi que l'ammoniaque soit toujours en excès, car il se produirait d'autres produits colorés en bleu et en rouge, et surtout du chlorure de soufre mono-ammoniacal. Aussi doit-on avoir soin d'entretenir le courant de chlore.

Le chlorure de soufre biammoniacal a une composition représentée par la formule $SCl, 2\,AzH^3$. Il a une couleur jaune-citron clair. Il n'a pas d'odeur; abandonné à lui-même, il laisse dégager un peu d'ammoniaque, mais en proportion très faible. Chauffé avec précaution dans un tube, il donne d'abord du gaz ammoniac, puis un mélange de gaz ammoniac et d'azote, du soufre et du chlorhydrate d'ammoniaque. En même temps il se volatilise toujours du sulfure d'azote qui se condense en poudre cristalline sur le haut des vases. Ces diverses réactions ont lieu, quoique lentement, dès la température de 100 degrés et même de 35 à 40 degrés.

Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'eau froide transforme lentement le chlorure de soufre biammoniacal, d'après Soubeiran, en une solution incolore, acide, et dont il ne paraît pas avoir déterminé la composition avec exactitude. Cette transformation demande plusieurs jours pour être complète, mais elle se produit rapidement par suite d'une légère élévation de température. Au moment où l'on met le chlorure de soufre ammoniacal en présence de l'eau froide, il se sépare une poudre jaune qui est le sulfure d'azote, et l'on obtient une liqueur d'une couleur jaune. Au bout de quelques instants, la liqueur se décolore, et le sulfure d'azote se transforme lentement.

L'acide sulfurique concentré a une action très vive sur ce corps. Il s'empare de l'ammoniaque et met du chlorure de soufre en liberté, en même temps il se volatilise du chlorure de soufre mono-ammoniacal.

2° *Chlorure de soufre mono-ammoniacal*, $SClAzH^3$. — Soubeiran prépare ce composé comme le précédent, mais en ayant soin de faire arriver le gaz ammoniac très lentement et de maintenir toujours le chlorure de soufre en excès.

C'est une poudre floconneuse, d'un rouge brun, d'une odeur particulière rappelant celle du chlorure de soufre, soluble en jaune brun dans l'alcool et dans l'éther.

L'eau le dissout d'abord, puis elle le transforme peu à peu comme le précédent. La transformation est plus rapide en présence des alcalis.

Il absorbe lentement l'ammoniaque sans dégagement de chaleur sensible ; la matière prend une teinte verte, puis elle finit par se changer en chlorure de soufre biammoniacal jaune.

Soumis à l'action de la chaleur, le chlorure de soufre mono-ammoniacal se change en une matière jaune sans qu'il y ait aucun dégagement gazeux ; il se transforme ainsi, d'après Soubeiran, en chlorhydrate d'ammoniaque, et en une combinaison de chlorure de soufre et de sulfure d'azote, réaction que l'on peut représenter par l'équation

$$4SClAzH^3 = AzS^3SCl + 3AzH^4Cl.$$

L'existence de ce composé et celle du précédent ont été invoquées comme un argument en faveur de l'existence du chlorure de soufre SCl. Mais cet argument a peu de valeur, car il n'est pas prouvé qu'ils contiennent l'un et l'autre la molécule SCl ; et l'on peut supposer que les deux composés précédents ne sont qu'un mélange de sels ammoniacaux avec des combinaisons d'azote, de soufre et de chlore.

3° *Chlorure sulfazotique ammoniacal.* — Enfin, si l'on verse, en agitant constamment, du chlorure de soufre dans de l'ammoniaque liquide à 22 degrés, étendue de la moitié de son poids d'eau, et que l'on s'arrête au moment où le liquide commence à s'échauffer et avant que l'ammoniaque soit appauvrie, il se forme sans dégagement gazeux une matière rouge brun d'une consistance molle, en même temps que des sels ammoniacaux qui se dissolvent et du soufre qui reste en suspension. On verse aussitôt le tout sur un linge et l'on enlève promptement la matière rouge, en la portant dans l'eau froide et en la malaxant pour enlever le soufre.

Cette matière se dissout dans l'ammoniaque, en donnant une solution d'une couleur lilas. Abandonnée à elle-même, elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque.

Elle a une composition répondant à la formule

$$AzS^3 + SCl + 2AzH^3.$$

(Soubeiran.)

De même que pour les deux composés précédents, l'existence de ce corps, comme composé défini, ne nous paraît pas suffisamment établie.

§ 80. — CHLORURES DE PHOSPHORE ET AMMONIAQUE

Outre les composés amidés décrits plus haut et formés par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de phosphore, on connaît deux composés chlorés.

1° Le chlorophosphure d'azote..... $PAzCl^2$ ou $(PAzCl^2)^3$.
2° Le chlorophosphamide......... $PCl^3Az^2H^4$.

1° *Chlorophosphure d'azote* $(PAzCl^2)^3$. — Ce composé a été découvert par M. Gladstone en 1850. Il se forme en même temps que le chlorophosphamide et le chlorhydrate d'ammoniaque dans l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore :

$$PCl^5 + AzH^3 = 3HCl + PAzCl^2,$$

et l'on peut l'en séparer par l'éther, qui le dissout et l'abandonne par l'évaporation à l'état cristallisé.

Il se forme aussi par la distillation de 2 parties de chlorhydrate d'ammoniaque avec 1 partie de perchlorure de phosphore.

Pour préparer le chlorophosphure d'azote, MM. Gladstone et Holmes emploient le procédé suivant : On mélange intimement le précipité blanc $AzHg^2H^2Cl$ avec du pentachlorure de phosphore, et l'on chauffe doucement le mélange dans un matras. Une vive réaction s'accomplit et donne naissance à du chlorophosphure d'azote mélangé à du chlorophosphamide, du chlorure de mercure et du chlorhydrate d'ammoniaque. Ces deux dernières substances étant extraites à l'aide de l'eau, on fait sécher le résidu et on l'épuise par l'éther, le chloroforme ou le sulfure de carbone. Ces dissolvants abandonnent des cristaux prismatiques appartenant au type du prisme rhomboïdal droit et possédant une densité de 1,98. Le pouvoir réfringent de ces cristaux est 0,316, nombre rapproché de celui qu'on peut déduire du pouvoir réfringent de ses éléments (1).

Ces cristaux constituent le chlorophosphure d'azote. Traité par l'ammoniaque, ce corps donne du chlorhydrate d'ammoniaque et du pyrophosphodiamate d'ammoniaque.

La densité de vapeur de ce corps a été trouvée égale à 12,21 ce qui conduit à adopter pour ce corps la formule $P^3Az^3Cl^6$, triple de celle qui a été proposée par Laurent (2).

Il fond à 210 degrés et bout à 240 degrés. Il peut facilement être entraîné et purifié par la vapeur d'eau. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine.

La potasse alcoolique le transforme en acide pyrophosphodiamique et en acide phosphamique.

L'acide azotique ne l'oxyde qu'à chaud ; l'iode ne l'attaque pas.

2° *Chlorophosphamide*, $PCl^3Az^2H^4$. — Ce corps se forme aussi dans l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore :

$$PCl^5 + 4AzH^3 = PCl^3Az^2H^4 + 2AzH^4Cl.$$

La réaction se produit avec une grande élévation de température.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. LXVII, p. 71.
(2) Liebig et Wöhler lui avaient assigné la formule $P^3Az^2Cl^5$.

Sous l'action de la chaleur, ce corps se décompose, en donnant de l'acide chlorhydrique et du phospham :

$$PCl^3Az^2H^4 = 3HCl + PAz^2H.$$

De sorte que le perchlorure de phosphore peut fixer 7 équivalents d'ammoniaque.

Le chlorophosphamide n'a pu être séparé du chlorhydrate d'ammoniaque, qui se forme simultanément.

Il se forme en même temps du chlorophosphure d'azote.

§ 81. — ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR DIVERSES COMBINAISONS BINAIRES.

L'ammoniaque peut encore se combiner à un grand nombre de composés binaires.

Par exemple, avec le chlorure d'antimoine $SbCl^3$, avec lequel elle forme des composés représentés par les formules :

$$SbCl^3,AzH^3\ (1),$$
$$SbCl^3,2AzH^3.$$

Ces composés, ainsi que les composés analogues, réagissent sur l'acide chlorhydrique en produisant des sels doubles sans élimination d'ammoniaque, à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque (Dehérain) (2) :

$$SbCl^3,AzH^3 + HCl = (SbCl^3 + AzH^3HCl).$$

Chlorure double d'antimoine et d'ammonium.

Le chlorure de titane, $TiCl^2$, s'unit avec $2AzH^3$ pour former le composé

$$TiCl^2,2AzH^3.$$

Le chlorure, bromure et fluorure de bore forment les composés :

$$2BoCl^3,3AzH^3,$$
$$2BoBr^3,3AzH^3,$$
$$2BoFl^3,3AzH^3.$$

Le chlorure de silicium, $SiCl^4$, et le fluorure $SiFl^4$, absorbent de même l'ammoniaque en formant des composés blancs.

Le sulfure d'arsenic, AzS^3, donne le composé

$$AsS^3,AzH^3$$

(1) Obtenu par H. Rose.

(2) *Bulletin de la Soc. chim.*, 1862, p. 27.

Le sulfure de phosphore, le composé

$$PS^3, AzH^3$$ (1).

§ 82. — ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SELS.

Nous avons vu (page 19) quelle est l'action de l'ammoniaque sur les sels métalliques, et comment on peut interpréter leur constitution, soit en supposant que l'ammoniaque y joue un rôle analogue à celui de l'eau d'hydratation, soit en supposant que ces sels sont formés par des substitutions de l'ammonium à l'hydrogène, l'hydrogène de l'ammonium pouvant lui-même être en partie ou en totalité remplacé par des quantités équivalentes de divers métaux.

BIBLIOGRAPHIE

THÉORIE DE L'AMMONIUM

SEEBECK. — Sur la production d'un amalgame par le carbonate d'ammoniaque. *Journal de Gehlen* (1808).

H. DAVY. — Sur la formation, la nature et les propriétés d'un amalgame produit par l'ammoniaque. *Annales de chimie*, LXX, 225.

GAY-LUSSAC et THENARD. — Sur la formation d'un amalgame par l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. *Annales de chimie*, LXXIII, 197.

H. DAVY. — Observations sur les recherches faites par MM. Gay-Lussac et Thenard relativement à l'amalgame fourni par l'ammoniaque. *Annales de chimie*, LXXV, 256.

GAY-LUSSAC et THENARD. — Observations sur le mémoire précédent. *Annales de chimie*, LXXV, 290.

GALLATIN. — Sur l'amalgame d'ammonium. *Philosophical Magazine*, 4e sér., XXXVIII, 57.

WEIL. — Sur les ammoniums métalliques. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, CXXI, 601.

SEELY. — Solubilité des métaux alcalins dans l'ammoniaque. *Chemical News*, XXIII, 169.

AMPÈRE. — Essai d'une classification naturelle pour les corps simples. *Ann. de chim. et de phys.*, II, 16.

HOFMANN. — Recherches sur la constitution moléculaire des bases organiques. *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., XXXIII, 108. Traduit des *Transactions philosophiques*, part. I, 1850, 93.

LANDOLT. — Amalgames des ammoniums substitués. *Jahresber.*, 1868, 181.

WETHERILL. — Amalgames des ammoniums substitués. *Sill. Amer.*, 2e sér., I, 369.

H. ROSE. — Des combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres. *Ann. de chim. et de phys.*, XVII, 47, traduit des *Ann. de Poggend.*

ISAMBERT. — Sur la dissociation des composés ammoniacaux. *Comptes rendus*, LXX, 456. — Sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux. *Comptes rendus*, LXVI, 1259.

TROOST. — Sur de nouvelles combinaisons de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 578 ; — de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique avec

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXX, p. 261.

l'ammoniaque, XCII, 715 ; — de l'acide azotique et de l'acide acétique avec l'ammoniaque, XCIV, 789.

Reiset. — Mémoire sur les combinaisons de deux nouvelles bases alcalines contenant du platine. *Ann. de chim. et de phys.*

Divers. — Action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaque. *Phil. Trans. of the Roya Soc. of London.*, CLXIII, 159.

Raoult. — Action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXVI, 1261, et XCIV, 1117.

Troost. — Sur les sulfhydrates basiques d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 126.

Auteurs divers. — Sur les sels ammoniaco-cobaltiques. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXV, 257 (Fremy). — *Philos. Mag.*, 4e sér., II, 253 ; *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIII, 275 (Claudet, Genth). — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXII, 209 (Künzel) ; XCVII, 385 (Erdmann) ; 2e sér., III 206 (Blomstrand) ; 2e sér., XVIII, 209, et XXIII, 227 (Jörgensen). — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIV, 150 (Gibbs et Genth). — *Deutsch. chem. Gesellsch.* (1870), 42 ; (1871), 790, et (1873), 830 (Gibbs) ; (1877), 1451 (Vortmann).

Kane. — Recherches sur la nature et la constitution des composés d'ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.*, CXXII, 225.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SELS AMMONIACAUX.

Bineau. — Recherches sur les densités de vapeur. *Ann. de chim. et de phys.*, LXVIII, 416.

Deville. — Leçons professées en 1860 et en 1864 à la *Société chimique*, 225 et 360. Hachette, 1861 et 1866.

Pébal. — Preuves expérimentales en faveur de la dissociation des sels ammoniacaux en acide chlorhydrique et ammoniaque, au moment du passage à l'état de vapeur. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIII, 199.

Marignac. — Sur la chaleur de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque. *Archives des sciences*, novembre 1868.

Horstmann. — Sur la tension de vapeur et la chaleur de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, II, 137.

Wanklyn et Robinson. — Sur les densités de vapeur de certains corps. *Comptes rendus*, LVI, 1237.

Than. — Sur les densités de vapeur anomales des sels ammoniacaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXI, 129.

Lieben. — Sur les densités de vapeur dites anomales. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 90.

Bineau. — Nouvelles recherches sur les combinaisons ammoniacales. *Ann. de chim. et de phys.*, LXX, 251.

Horstmann. — Sur la densité de vapeur du sulfhydrate d'ammoniaque. *Ann. der Chem. und pharm.*, Suppl., VI, 74.

G. Salet. — Sur la densité de vapeur du sulfhydrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1080.

Isambert. — Sur le bisulfhydrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, XCV, 1355.

Naumann. — Sur la dissociation du carbamate d'ammoniaque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLX, 1.

Isambert. — Sur les vapeurs de la carbamide. *Comptes rendus*, XCVI, 340.

Bourgoin. — Action du courant sur le sulfate neutre d'ammoniaque. *Bull. de la Soc. chim.*, XI, 39.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES SELS AMMONIACAUX.

Lorin. — Mode de réduction dans les liqueurs neutres. *Comptes rendus*, LX, 745.

De Chaumont. — Sur le réactif de Nessler appliqué à la recherche de l'ammoniaque dans les eaux potables. *Chemical News*, XXVIII, 93.

Böttger. — Recherche de l'ammoniaque. *N. Repert. Pharm.*, XXI, 50.

Berthelot. — Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, I, 368 ; II, 209, 226, 240, 688, 717.

— Principes généraux de la thermochimie. *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., IV, 76.

Dibbits. — Sur la dissociation des sels ammoniacaux en solution aqueuse. *Zeitschrift für analytische Chemie*, XIII, 395.

SELS AMMONIACAUX.

Berzelius. — Sels d'ammonium. *Traité de chimie.*

Alluard. — De la solubilité des sels. *Comptes rendus*, LIX, 500.

Chevreul. — Mémoire sur les combinaisons du chlorhydrate d'ammoniaque avec les chlorures de potassium et de sodium. *Comptes rendus*, LXXXV, 493.

Eder. — Solubilité du bromhydrate et iodhydrate d'ammoniaque. *Dingl. Polyt. Journ.*, CXXXI, 189.

H. Rose. — Préparation du fluorhydrate d'ammoniaque. *Ann. de Pogg.*, CVIII, 19.

Bineau. — Sur quelques combinaisons ammoniacales et sur le rôle que joue l'ammoniaque dans les réactions chimiques. *Ann. de chim. et de phys.*, LXVII, 225.

— Nouvelles recherches sur les combinaisons ammoniacales. *Ann. de chim. et de phys.*, LXX, 251.

Langlois. — Action du gaz ammoniac sur les charbons ardents. Formation du cyanhydrate d'ammoniaque et dégagement d'hydrogène. *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., I, 111.

Wöhler. — Sur la formation artificielle de l'urée. *Ann. de Pogg.*, XII, 253.

Liebig et Wöhler. — Préparation du cyanate d'ammoniaque. *Ann. de Pogg.*, XX, 393.

Reynolds. — Sulfocyanate d'ammoniaque. *Journ. Chem. Soc.*, 2e sér., VII, 1.

Liebig. — Sulfocyanate d'ammoniaque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXI, 126.

Millon. — Sulfocyanate d'ammoniaque. *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e sér., XXXVIII, 401.

Gelis. — Sulfocyanate d'ammoniaque. *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e sér., XXXIX, 95.

Schlagdenhauffen. — Présence de l'acide sulfocyanhydrique dans les produits de l'épuration du gaz. *Répert. de chim. appliq.*, I, 100.

Merz et Weith. — Désulfuration des composés sulfurés. *Zeitschrift für Chemie*, n. s., V, 241.

Privoznich. — Sur la formation des sulfures métalliques. *Ann. der Chem. und Pharm.* CLXIV, 46.

Heumann. — Action du cuivre sur le sulfure d'ammonium. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, VI, 748.

Troost. — Sur les sulfhydrates basiques d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1267.

Fritzsche. — Sur deux sulfures d'ammonium cristallisés. *Journ für prakt. Chemie*, XXIV, 460.

G. Ville. — Sur la présence du sulfate d'ammoniaque dans les *lagoni* de la Toscane. *Comptes rendus*, LXVII, 1075.

Nilson. — Recherches sur les sélénites. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIII, 262.

Serullas. — Perchlorate d'ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.*, XLVI, 304.

Vauquelin. — Recherches chimiques sur l'acide chlorique et ses combinaisons. *Ann. de chim.*, XCV, 97.

Soubeiran. — Recherches sur quelques combinaisons du chlore. *Ann. de chim. et de phys.*, XLVIII, 141.

Rammelsberg. — Bromate et iodate d'ammoniaque. *Pogg. Ann.*, XLIV, 555, et LII, 85.

Gay-Lussac. — Mémoire sur l'iode. *Ann. de chim.*, XCI, 80.

Ihre. — Periodate double d'ammoniaque et de lithine. *Gmelin*, 251.

Berthelot. — Sur la décomposition pyrogénée de l'azotate d'ammoniaque et sur la volatilité des sels ammoniacaux. *Comptes rendus*, LXXXII, 932.

Raoult. — Action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXVI, 1261, et XCIV, 1117.

Divers. — Action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaque. *Phil. Trans.*, CLXIII, 159.

Berthelot. — Sur l'azotite d'ammoniaque. *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 55.

Mitscherlich. — Phosphate et arséniate d'ammoniaque. *Ann. de chimie et de phys.*, XIX, 373.

Lamy. — Fabrication du phosphate d'ammoniaque pour l'épuration des sirops. *Bulletin de la Soc. chim.*, XXI, 331.

Troost. — Recherches sur le lithium et les sels de lithine. *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., LI, 134 et 139.

Divers. — Sur les combinaisons d'anhydride carbonique, d'ammoniaque et d'eau. *Journal of the Chemical Society*, VIII, et *Bull. de la Soc. chim.*, XI, 409, et XV, 52.

Dibbits. Sur la solubilité et la dissociation du bicarbonate d'ammoniaque. *Journ. für prakt. Chemie*, n. s., X, 417.

Rudorff. — Sur la présence du carbonate d'ammoniaque dans le gaz de l'éclairage. *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 94.

H. Rose. — Sur les carbonates d'ammoniaque. *Pogg. Ann.*, XLVI, 353.
Deville. — Mémoire sur la forme et la composition des carbonates ammoniacaux. *Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., XL, 87.

COMBINAISONS AMIDÉES FORMÉES PAR L'AMMONIAQUE AVEC LES ACIDES ANHYDRES

H. Rose. — Sur le sulfate anhydre d'ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.*, LXII, 389, et LXXV, 388.
Woronin. — Action du gaz ammoniac sec sur l'anhydride sulfurique. *Répertoire de chimie pure*, II, 452.
H. Rose. — Sur le sulfite anhydre d'ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.*, LXII, 407.
Forchhammer. — Action de l'acide sulfureux sur l'ammoniaque. *Comptes rendus*, V, 395.
Drechsel. — Sur l'oxydation du glycocolle, de la leucine et de la tyrosine, et sur la présence de l'acide carbonique dans le sang. *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., XII, 417.
Hofmeister. — Sur la recherche de l'acide carbamique dans les liquides de l'économie *Journ. für prakt. Chemie*, 2e sér., XIV, 173.
Drechsel. — Sur la précipitation de la chaux par les carbonates alcalins, et sur quelques nouveaux carbamates. *Journ. für prakt. Chem.*, 2e sér., XVI, 169.
Basaroff. — Formation directe de l'urée par l'acide carbonique et l'ammoniaque. *Zeitschrift für Chemie*, n. s., IV, 204.
Fenton. — Action des hypochlorites et des hypobromites sur quelques composés de l'azote. *Journ. of the Chemical Society* (1879), 12.
Schiff. — Sur quelques phosphamides. *Zeitschrift für Chemie*, n. s., V, 609.
— Sur les amides de l'acide phosphorique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CI, 299; CIII, 168; CIV, 327.
Gerhardt. — Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote. *Ann. de chim. et phys.*, 3e sér., XVIII, 188.
Pauli. — Sur un nouveau mode de préparation du phosphure d'azote. *Ann. der Chemie und Pharmacie*, CI. 41.
Gladstone. — Sur l'acide pyrophosphotriamique. *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., IV, 1.
— Sur les acides pyrophosphoriques. *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., VI, 64.
— Sur les tétraphosphamides. *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., VI, 261.
Chevrier. — Des amides de l'acide sulfoxyphosphorique. *Comptes rendus*, LXVI, 748.
Gladstone et Holmes. — Action de l'ammoniaque sur le sulfochlorure de phosphore. *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., III, 1.

SULFOSELS AMMONIACAUX

Mulder. — Sur l'acide sulfocarbamique et quelques sulfocarbamates. *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 178.
Zeise. — Sur un produit prenant naissance par l'action du chlore sur le sulfocyanate d'ammoniaque. *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. XLVIII, p. 95.
Debus. — Sur les dérivés de l'acide sulfocarbamique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIII, p. 26.
Hlasiwetz et Kachler. — Sur quelques dérivés de l'acide sulfocarbamique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 137.
Kretzschmar. — Sur l'oxysulfocarbamate d'ammonium. *Journal für praktische Chemie*, t. VII. p. 474.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR DIVERS COMPOSÉS

Soubeiran. — Mémoire sur le sulfure d'azote et sur le chloride de soufre ammoniacal. *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXVII, p. 71.
Gladstone et Holmes. — Sur le chlorophosphure d'azote et ses produits de décomposition. *Journal of the Chemical Society*, n. s., t. II, p. 225.
Dehérain. — De l'action de l'ammoniaque sur les chlorures. *Bulletin de la Société chimique*, 1862, p. 27.
Bineau. — Sulfarsénite et sulfophosphite d'ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXX p. 264.

TABLE DES MATIÈRES

THÉORIE DE L'AMMONIUM

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SELS AMMONIACAUX

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES SELS AMMONIACAUX

SELS FORMÉS PAR L'AMMONIAQUE ET LES HYDRACIDES

SELS FORMÉS PAR L'AMMONIAQUE ET LES OXACIDES

COMBINAISONS AMIDÉES FORMÉES PAR L'AMMONIAQUE AVEC LES ACIDES ANHYDRES

SULFOSELS AMMONIACAUX

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR DIVERS COMPOSÉS



Bourloton. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.